

Zur Frage der Absorption von Halogenidleuchtstoffen

Von J. RUDOLPH

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg
(Z. Naturforsch. 18 a, 323—331 [1963]; eingegangen am 10. Dezember 1962)

Es werden die ultravioletten Absorptionsspektren konzentrierter CaJ_2 - und einiger CaBr_2 -Lösungen, die geringe Mengen von Hg^{2+} , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} und Bi^{3+} in Form von Halogen-Komplexionen enthalten, bei Zimmertemperatur und bei -180° gemessen. Die bei tiefen Temperaturen glasklar einfrierbaren Lösungen zeigen eine erhöhte Auflösung der den Schwermetallkomplexionen zuzuordnenden Absorptionsspektren. Einige dieser Lösungen, insbesondere die mit Tl und Sn , lumineszieren intensiv. Ihre Lumineszenzspektren werden — ebenso wie die einiger kristalliner Halogenidleuchtstoffe (mit Sn , Pb und Hg) — ausgemessen.

Der Vergleich der Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften der eingefrorenen Komplexsalzlösungen mit denen der entsprechenden Halogenidphosphore zeigt große, auch in Details gehende Ähnlichkeit. An Hand dieses analogen Verhaltens werden Fragen des Absorptionsmechanismus und der Zentrenbeschaffenheit diskutiert.

Im Rahmen der Untersuchungen über den Mechanismus der Lumineszenz von Alkalihalogenidphosphoren sind von einer Reihe von Autoren Vergleiche zwischen den Absorptionsspektren der schwermetallaktivierten Alkalihalogenidkristalle einerseits und den Absorptionsspektren der gesättigten, wäßrigen Alkalihalogenidlösungen, in denen geringe Mengen der Aktivatoren in Form von Komplexionen gelöst waren, andererseits herangezogen worden. Auf die große Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von Kristall und Lösung ist für die Halogenidsysteme mit geringen Zusätzen von Ag , Cu , Tl und Pb zuerst von FROMHERZ^{1, 2}, bei Zusätzen von Sn von RUDOLPH³ und HÜNIGER⁴ sowie für Sb -haltige Systeme von SCHLEEDE⁵ hingewiesen worden. Lumineszenzerscheinungen an Schwermetall enthaltenden Halogenidlösungen, zuerst erwähnt von HILSCH⁶, sind — im Vergleich zu den kristallinen Stoffen — näher untersucht worden von PRINGSHEIM⁷ und speziell an Tl -haltigen Lösungen von KATO⁸, MAKISHIMA und Mitarbeitern⁹ sowie in einer kürzlich erschienenen Arbeit von BRAUER¹⁰.

Auf Grund aller dieser Arbeiten scheint zweifellos ein enger Zusammenhang zwischen den für die Lumineszenz verantwortlichen Zentren in den Halogenidphosphoren und den Schwermetallkomplexionen in den entsprechenden Lösungen zu bestehen. Um

die Analogie der optischen Erscheinungen zu bekräftigen und in einer Reihe von Details zu erweitern, wurden — wie im folgenden berichtet wird — Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften verschiedener Schwermetallsalzlösungen mit großem Halogenionenüberschuß bei tiefen Temperaturen untersucht. Es hat sich gezeigt, daß konzentrierte wäßrige Lösungen bestimmter Halogenidsalze, insbesondere die der stark hygroskopischen Halogenide des Ca bei der Temperatur der flüssigen Luft glasklar einfrierbar sind. Struktur und Eigenschaften scheinen dabei ganz denen eines Glases zu entsprechen insbesondere insofern, als keine definierte Erstarrungstemperatur beobachtbar ist, sondern vielmehr eine allmähliche, sich über einen größeren Temperaturbereich erstreckende Viskositätszunahme der Verfestigung vorausgeht. Solche eingefrorenen Lösungen mit Zusätzen von Schwermetallhalogeniden bieten für optische Untersuchungen an den Schwermetallkomplexionen zweierlei Vorteile: 1. Die Struktur der Absorptionsspektren wird gegenüber der der flüssigen Lösungen bei Zimmertemperatur deutlich aufgelöst. 2. Die Lumineszenzhelligkeit kann dabei beträchtlich erhöht werden.

Berichtet wird im einzelnen über die Absorptionsspektren eingefrorener CaJ_2 - und einiger CaBr_2 -Lösungen mit Zusätzen der Fremdionen Tl^+ , Hg^{2+} ,

¹ H. FROMHERZ, Z. Phys. 68, 233 [1931].

² H. FROMHERZ, Z. Elektrochem. 43, 791 [1937].

³ J. RUDOLPH, Dissertation, Berlin 1939.

⁴ M. HÜNIGER u. J. RUDOLPH, Z. Phys. 117, 81 [1940].

⁵ A. SCHLEEDE, Leuchten und Struktur fester Stoffe, R. Oldenbourg-Verlag, München 1943, S. 50.

⁶ R. HILSCH, Proc. Phys. Soc., Lond. (Extra Part) 49, 40 [1937].

⁷ P. PRINGSHEIM u. H. VOGELS, Physica 7, 49 [1940].

⁸ M. KATO, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo 42, 35 [1944].

⁹ H. P. KALLMANN u. G. M. SPRUCH, Luminescence of organic and inorganic materials, Verlag J. Wiley, New York 1962, S. 472.

¹⁰ P. BRAUER u. D. PELTE, Z. Naturforsch. 17 a, 875 [1962].



Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} und Bi^{3+} sowie über die Lumineszenzspektren einiger dieser festen Lösungen im Vergleich zur Lumineszenz der entsprechend aktivierten kristallinen Halogenide. Im Anschluß daran werden kurz die beiden Grundvorstellungen über den Absorptionsmechanismus in den Alkalihalogenidphosphoren besprochen: Die SEITZsche Auffassung¹¹ im Sinne einer Anregung der substitutionell im Gitter eingebauten Schwermetallionen und im Vergleich hierzu die Auffassung der Spektren als Sub-RYD-BERG-Übergänge im Sinne von Transfer-Spektren, wie sie zuerst von HILSCH⁶ angenommen wurden und neuerdings von DEXTER und KNOX¹² als zusätzliche Möglichkeit zur Deutung der Absorptionsspektren von Halogenidphosphoren diskutiert wurden.

Experimentelles

Die Absorptionsspektren im UV wurden mit Hilfe einer Wasserstofflampe und eines Quarz-Doppelmonochromators von Leitz in Verbindung mit einem Elektronenvervielfacher, die Lumineszenzspektren mit einem Einprismen-Glasmonochromator, ebenfalls von Leitz, unter Verwendung von Quecksilber-Hoch- oder -Niederdrucklampen als Erregungslichtquelle gemessen. Als kühlbare Küvette für die Lösungen diente die in Abb. 1 a skizzierte Anordnung, bestehend aus zwei — zwecks Verhinderung des Beschlagens — evakuierten Quarzgefäßen q, die in einem durch die Blende t (Teflon-Folie ca. 50 μ dick) gegebenen Zwischenraum f die zu messende Lösung enthält. Über die metallischen Fassungen m, die in flüssige Luft tauchten, ließen sich die Lösungen einfrieren.

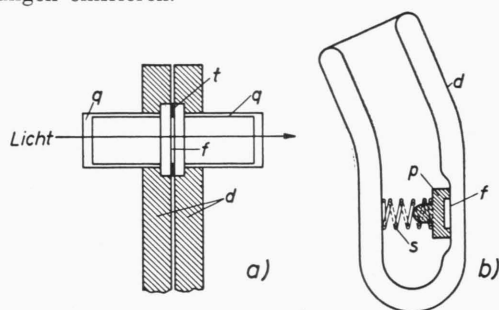


Abb. 1. Anordnung zur Tieftemperaturmessung an Flüssigkeiten a) für Absorption, b) für Emission. q evakuierte Quarzgefäße; t Abstandsblende; f Meßflüssigkeit; m Metallfassungen zur Kühlung; d Quarz-DEWAR-Gefäß; p durch Feder s an den Innenmantel gedrückte Metallplatte.

Zur Messung der Lumineszenzspektren der eingefrorenen Lösungen wurde ein Quarz-DEWAR-Gefäß (Abb. 1 b) benutzt, das die Lösungen in einer Vertiefung f des Innenmantels, gehalten durch eine federnd an der Wand anliegende ausgesparte Metallplatte p, enthält.

Die verwendeten Chemikalien waren reinste Stoffe von Merck. Um den Einfluß geringster Verunreinigungen in den konzentrierten CaJ_2 - bzw. CaBr_2 -Lösungen möglichst auszuschalten, wurden die Absorptionen der Lösungen mit den zugesetzten Schwermetallionen jeweils im Vergleich zu denselben, aber zusatzfreien Ca-Halogenidlösungen gemessen. Die Lösungen wurden stets kurz vor der Messung zubereitet und, um Oxydationseffekte zu vermeiden, so wenig wie möglich mit Luft in Kontakt gebracht. Die Konzentrationen der Lösungen waren in der Größenordnung: Halogenionen ca. 11 Mol/l, Schwermetallionen ca. 10^{-3} Mol/l.

Meßergebnisse

1. Absorptionsspektren der Schwermetallkomplexsalzlösungen

Es ist insbesondere durch die Arbeiten von FROMHERZ und Mitarbeitern¹³⁻¹⁷ bekannt, daß sehr verdünnte Lösungen von Schwermetallhalogeniden, die in der Hauptsache nur hydratisierte Metallionen und Halogenionen enthalten, lediglich im kurzwelligen UV ($< 220 \text{ m}\mu$) absorbieren. Erst bei Zusatz von Halogenionen (als Alkali- oder Erdalkalihalogenide) bilden sich zunehmend mit deren Konzentration im mittleren und langwelligen UV ganz charakteristische Bandensysteme aus, die auf die Assoziation von Schwermetallion und Halogenion zu neutralen Molekülen oder geladenen Komplexmolekülen der Art $[\text{MeHal}_x]^{y-}$ zurückzuführen sind.

Solche Absorptionsspektren der Komplexionen von Hg, Tl und Pb in konzentrierten CaJ_2 -Lösungen sind in Abb. 2 a, b und c für die flüssigen Lösungen bei Zimmertemperatur und für die bei -180° eingefrorenen Lösungen in der Form der Wellenlängenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten

$$k = (1/cd) \cdot \log (J_0/J) \quad (\text{in willkürlichen Einheiten})$$

wiedergegeben; die Konzentrationen c sind in den Legenden angegeben, die Schichtdicken d waren in der Größe 20 – 100 μ .

¹¹ F. SEITZ, J. Chem. Phys. 6, 150 [1938].

¹² R. S. KNOX, Phys. Rev. 115, 1095 [1959]; s. auch R. S. KNOX u. D. L. DEXTER, Phys. Rev. 104, 1245 [1956].

¹³ H. FROMHERZ u. W. MENSCHIK, Z. phys. Chem. B 3, 1 [1929].

¹⁴ H. DIAMOND u. H. FROMHERZ, Z. phys. Chem. B 9, 289 [1930].

¹⁵ H. FROMHERZ u. H. J. WALLS, Z. phys. Chem. A 178, 29 [1936].

¹⁶ H. FROMHERZ u. KUN-HOU LIH, Z. phys. Chem. A 167, 103 [1933].

¹⁷ H. FROMHERZ u. KUN-HOU LIH, Z. phys. Chem. A 153, 321 [1931].

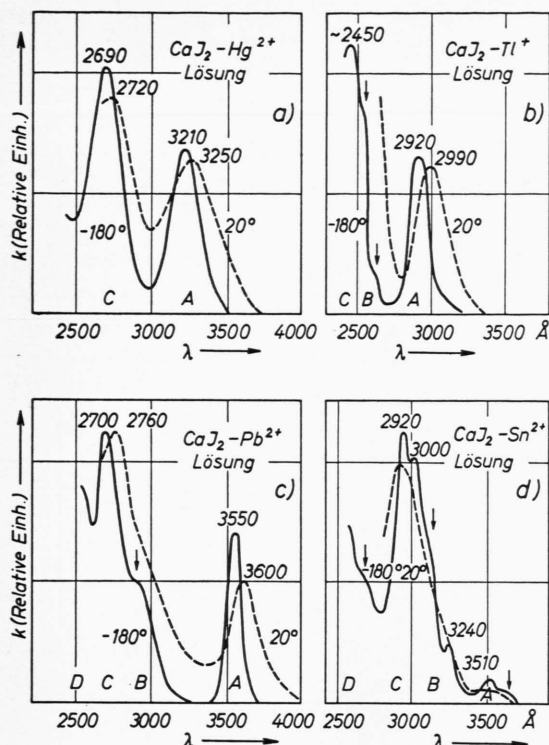


Abb. 2. Absorption konzentrierter CaJ_2 -Lösungen ($5 \cdot 5 \text{ Mol CaJ}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O/l}$) mit Zusätzen von (a) HgJ_2 ($1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$); (b) TlJ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$); (c) PbJ_2 ($4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$) und (d) SnJ_2 ($4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$).

Das Spektrum der $\text{CaJ}_2\text{-Hg}^{2+}$ -Lösung (Abb. 2 a) bei Zimmertemperatur, charakterisiert durch die Banden 2720 und 3250 Å, stimmt gut mit den von FROMHERZ¹⁶ gemessenen Banden (2670 und 3230 Å) überein. Bei -180° sind die Banden A und C¹⁸ schmaler und ein wenig nach kurzen Wellen verschoben. Es tritt indessen – worauf besonders hingewiesen sei – keine Andeutung einer Bandenauf-

spaltung oder einer Ausbildung neuer Banden auf. Ein Vergleich mit der Absorption des Hg^{2+} in Halogenidkristallen ist nicht möglich, da die Herstellung von Alkalihalogenideinkristallen wegen der Flüchtigkeit der Hg-Halogenide schwer möglich ist.

Auch das Absorptionsspektrum des Tl^+ -Jod-Komplexions (Abb. 2 b) ist durch die zwei ganz ähnlichen Hauptbanden A und C gekennzeichnet; in der flüssigen Lösung ist die kurzwellige C-Bande wegen des Einsetzens der starken Jodionen-Absorption nicht mehr erfassbar ebenso wie bei FROMHERZ¹⁷, der nur die langwellige Bande bei 2995 Å in guter Übereinstimmung mit unserem Wert (2990 Å) messen konnte. Bei der tiefen Temperatur zeigt sich wieder die Verschmälerung und die UV-Verschiebung der Banden, wobei die C-Bande gerade noch dank der Verschmälerung auch der Jodionen-Bande – wenn auch mit einer gewissen Unsicherheit bezüglich Lage und Höhe – erfaßt werden kann. Gleichzeitig zeigt sich die Andeutung neuer schwacher Banden im Gebiet B zwischen A und C. Ganz das gleiche Bild ist für die Absorptionsspektren der Tl^+ -aktivierten Jodidphosphore bekannt: besonders mit abnehmender Temperatur tritt zwischen den Hauptbanden A und C ein neues schwaches Bandensystem, das bei der Temperatur des flüssigen He z. Tl. aufgelöst werden kann. Tab. 1 zeigt einen Vergleich der Absorptionsbandenlage nach verschiedenen Autoren. Diese Übereinstimmung der einzelnen Banden der in ihrer Form ganz ähnlichen Absorptionsspektren von Komplexlösung und Kristall spricht sehr für das Vorhandensein des gleichen Absorptionszentrums.

Als weiteres Beispiel sei das Absorptionsspektrum einer $\text{CaJ}_2\text{-Pb}$ -Lösung in Abb. 2 c wiedergegeben. Die Hauptbanden A und C bei 3600 und 2760 Å (bei FROMHERZ¹⁷ 3595 bzw. 2720 Å) rücken beim

Systeme	Temperatur °C	Lage der Banden (Å)			Autor
		A	B	C	
$\text{CaJ}_2\text{-Tl}$ -Lösung	20	2990	—	< 2550	V. MEYEREN ¹⁹ YUSTER ²⁰ UCHIDA ^{21,22}
$\text{CaJ}_2\text{-Tl}$ -Lösung	— 180	2920	2550 — 2650	~ 2450	
KJ-Tl, Einkristall	20	2870	—	2360	
KJ-Tl, Einkristall	— 180	2820	2400 — 2500	2330	
NaJ-Tl, Einkristall	— 180	2900	2500 — 2600	2360	

Tab. 1.

¹⁸ Bezeichnungsweise in Anlehnung an die bei den Halogenidphosphoren häufig verwendete Bezeichnung nach SEITZ¹¹.

¹⁹ W. v. MEYEREN, Z. Phys. **81**, 321 [1930].

²⁰ P. H. YUSTER u. C. J. DELBECQ, J. Chem. Phys. **21**, 892 [1953].

²¹ Y. UCHIDA u. R. KATO, J. Phys. Soc., Japan **14**, 1408 [1959].

²² Die B-Banden werden auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Intensität teils einzelnen Tl, teils Tl-Paaren zugeordnet.

System	Temperatur °C	Messung in	Lage der Banden			
			A	B	C	D
CaJ ₂ -Sn-Lösung	-180	Absorption	(3600) 3510	3240 (3100) 3000	2920	(2650)
CaJ ₂ -Sn-poly-kristallin	20	Erregung	3620 3500	3250 3100 2970	2870	—
KJ-Sn-einkristallin	20	Absorption	(3600) 3500	(3200) (3100) 2970	2870	—
KJ-Sn-poly-kristallin	20	Erregung	(3650) 3510	3220 (3100) 2980	2880	2650

Tab. 2. Eingeklammerte Banden sind nur durch einen Wendepunkt gekennzeichnet.

Einfrieren der Lösung nach kürzeren Wellenlängen, und eine schwache überlagerte Bande B um 2900 bis 3000 Å kommt deutlicher zum Vorschein. Die Absorption eines entsprechenden einkristallinen Pb-aktivierten Jodidphosphors ist uns nicht bekannt. Indessen ist aus dem Reflexionsspektrum eines polykristallinen CaJ₂-Pb-Phosphors, auf dessen Lumineszenzverhalten weiter unten kurz eingegangen wird, bei 20° auf zwei starke Absorptionsbanden um 3500 und 2780 Å zu schließen, die den Banden A und C der Lösung entsprechen.

Ganz ähnlich, aber noch differenzierter ist das Absorptionsspektrum der CaJ₂-Sn-Lösung (Abb. 2 d). Die stark abgeschwächte A-Bande spaltet bei -180° in 2 Banden auf; zwischen der A- und C-Bande erscheinen drei überlagerte Banden (B). An die C-Bande anschließend nach kurzen Wellenlängen erscheint die Andeutung einer weiteren Bande D²³. Der Vergleich mit den Absorptions- und Erregungsspektren der entsprechenden Sn-aktivierten Jodidphosphore, die vom Verfasser in einer früheren Arbeit untersucht wurden^{3, 4}, zeigt eine weitgehende Analogie (Tab. 2).

Diese gute Übereinstimmung der Bandensysteme in allen Details, die für die gleiche Beschaffenheit der Absorptionzentren spricht, ist um so bemerkenswerter, als die strukturelle Umgebung des Zentrums jeweils ganz verschieden ist (Flüssigkeit, Glas, Schichtengitter, Steinsalzgitter).

Schließlich seien in Abb. 3 a und b die Absorptionsspektren der Jod-Komplexionen mit den dreiwertigen Metallionen Sb³⁺ und Bi³⁺ wiedergegeben. Das ganz ähnlich aus den Banden A, B und C aufgebaute Spektrum der eingefrorenen Lösungen rückt immer mehr nach langen Wellen, so daß auch in dem im allgemeinen unter der starken Jodionen-Absorption verborgenen kurzwelligen Absorptionsspektren (im Bereich D) Einzelheiten erkennbar werden.

²³ Die Bande dürfte den auch bei den Tl-aktivierten Halogenidphosphoren besonders im Erregungsspektrum beobachtbaren D-Banden entsprechen (s. Knox¹²).

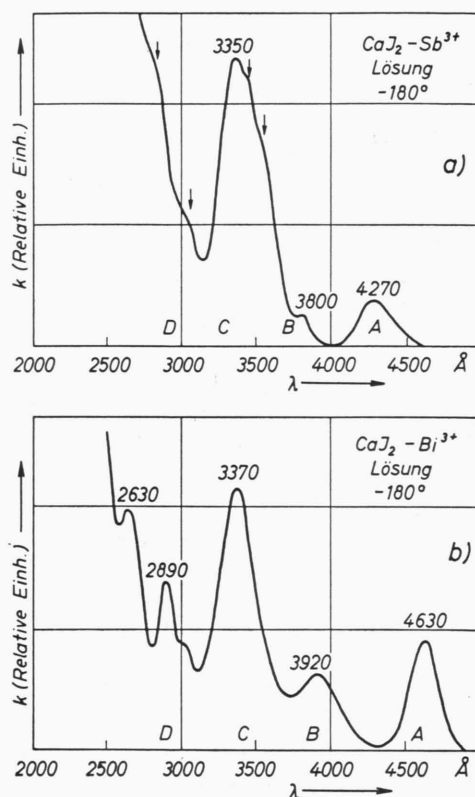


Abb. 3. Absorptionsspektren konzentrierter CaJ₂-Lösungen (5·5 Mol/l) mit Zusätzen von (a) SbJ₃ (1·10⁻² Mol/l) und (b) BiJ₃ (5·10⁻³ Mol/l).

Auch bei den Bromiden haben die Absorptionsspektren der eingefrorenen Komplexionenlösungen die gleiche Gestalt; nur sind sie gegenüber den Jodionen nach kurzen Wellenlängen verschoben. Als Beispiel sind die Spektren von gesättigten CaBr₂-Lösungen mit geringen Zusätzen von Sn²⁺ und von Tl⁺ in Abb. 4 a und c wiedergegeben (der besseren Übersicht wegen ist beim CaBr₂-Sn der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten aufgetragen). Wieder zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Bandensystemen der kristallinen Phosphore KBr-Sn bzw. KBr-Tl (Tab. 3).

System	Tempe- ratur °C	Messung in	Lage der Banden Å					Autor
			A		B		C	
CaBr ₂ -Sn, gelöst	— 180	Absorption	3020	(2750)	(2600)	2480	RUDOLPH ^{3, 4}	
KBr-Sn, kristallin	20	Absorption	(3150) 3040	2770	(2650) 2570	2470		
		Erregung	(3170) 3050	2770	2650 2570	2470		
CaBr ₂ -Tl, gelöst	— 180	Absorption	2600	(2450)	(2200)	2130	v. MEYEREN ¹⁹ v. MEYEREN ¹⁹ BÜNGER ²⁴ LEUTZ ²⁵	
NaBr-Tl, kristallin	20	Absorption	2670	—	—	2160		
KBr-Tl, kristallin	20	Absorption	2610	—	—	2100		
	20	Absorption	2600	(2200)	—	2100		
	20	Absorption	2610	(2230)	—	2130, 2020		

Tab. 3.

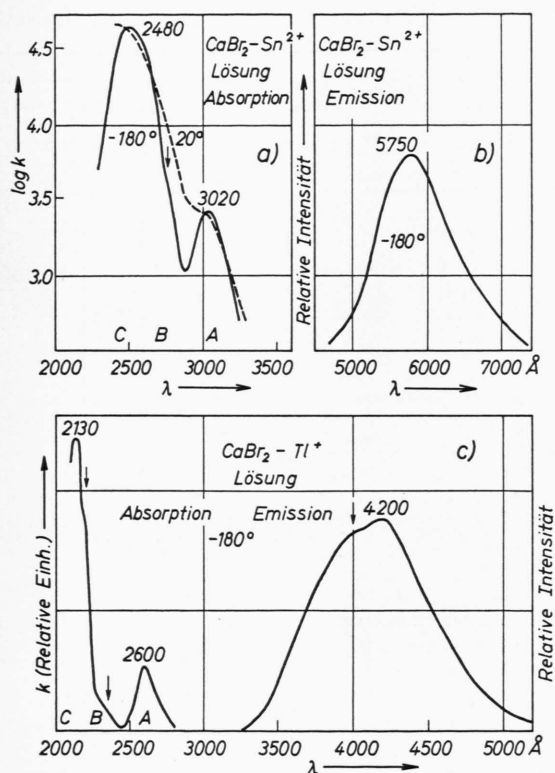


Abb. 4. Absorptions- und Emissionsspektren konzentrierter Lösungen von CaBr₂ (5,8 Mol/l) mit Zusätzen von (a) SnCl₂ (5 · 10⁻³ Mol/l) und (b) TlBr (5 · 10⁻³ Mol/l). Emission bei Erregung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe.

2. Lumineszenzspektren der Komplexsalzlösungen

Wie zuerst HILSCH⁶, PRINGSHEIM⁷ und KATO⁸ festgestellt haben, lumineszieren die wäßrigen Komplexsalzlösungen einer Reihe von Schwermetallen (Tl,

Pb, Sn) bei Erregung mit UV mehr oder weniger intensiv.

Beim Einfrieren zeigt sich nun häufig eine beträchtliche Steigerung der Lumineszenzhelligkeit, insbesondere bei den Sn-enthaltenden Lösungen, deren Quantenausbeute mit der der hellsten Leuchtstoffe vergleichbar ist. So luminesziert eine glasig eingefrorene Sn-Br-Komplexsalzlösung bei -180° hellgelb mit einer Bande um 5750 Å (Abb. 4 b), eine Sn-J-Komplexsalzlösung intensiv orange. Diese Emissionsbande der Komplexsalzlösung bei 6220 Å ist — wie Abb. 5 a zeigt — im Vergleich zur grünen Emission des wasserfreien kristallinen CaJ₂-Sn-Phosphors²⁶ nach Rot verschoben. Indessen zeigt sich bei diesem kristallinen Phosphor eine schwache langwellige Bande, die im Gebiet der Emission der Komplexsalzlösung liegt. Bemerkenswert ist dabei, daß bei einer frisch hergestellten kristallinen Probe bei Zimmertemperatur zunächst nur die grüne Emission beobachtbar ist. Im Verlauf einer Lagerung an der Luft entsteht mit zunehmender Intensität die langwellige Bande unter Abschwächung der grünen Emission, bis schließlich die Lumineszenz völlig von Grün nach Orange umschlägt. Bei längerer Lagerung an Luft zerfließt schließlich das Salz und die Lumineszenzfähigkeit bei Zimmertemperatur verschwindet ganz. Dieser Effekt hängt offensichtlich mit den stark hygroskopischen Eigenschaften des nach dem Schmelzen zunächst wasserfreien CaJ₂ zusammen. Es ist daraus zu schließen, daß durch Feuchtigkeitseinfluß Wassermoleküle im CaJ₂-Sn-Phosphor aufgenommen werden und die Struktur des Leuchtzentrums verändern. Über Einzelheiten dieser Beeinflussung der Lumineszenz von Sn-enthaltenden Halogenidsyste-

²⁴ W. BÜNGER u. W. FLECHSIG, Z. Phys. **69**, 637 [1931].

²⁵ H. LEUTZ u. H. MUUS, Z. Phys. **155**, 531 [1959].

²⁶ Herstellung durch Schmelzen von CaJ₂ mit ca. 0,5 Mol-Proz. Sn.

men, die vermutlich mit der Bildung von Aquo-Metallhalogenid-Komplexen zusammenhängt, soll später berichtet werden.

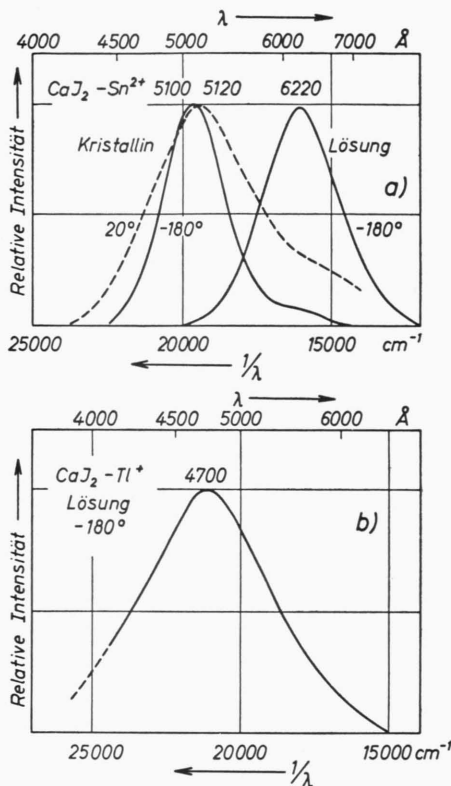


Abb. 5. Lumineszenzspektren der eingefrorenen Lösungen (a) von $\text{CaJ}_2\text{-Sn}$ (im Vergleich zur Emission des kristallinen Leuchtstoffes mit 0,5 Mol-Proz. Sn) und (b) von $\text{CaJ}_2\text{-Tl}$. Konzentration der Lösungen wie bei Abb. 2. Erregung: Quecksilber-Hochdrucklampe.

Eine intensive Lumineszenz tritt auch bei der eingefrorenen CaJ_2 -Lösung mit Tl auf; die bläulich-weiße Lumineszenz besteht aus einer breiten Bande mit einem Maximum bei 4700 Å (Abb. 5 b), die wiederum langwelliger ist als die Emission der kristallinen Jodid-Phosphore, z. B. bei -180° : für NaJ-Tl bei 4250 Å^{21, 27} und für KJ-Tl 4270 bis 4300 Å^{19, 21}.

Die gleichen, offenbar durch die Gegenwart von Wasser-Molekülen verursachten, langwelligen Verschiebungen der Emissionsbanden der eingefrorenen Lösungen gegenüber den kristallinen Systemen sind festzustellen bei der Lumineszenz der Bromide mit Sn^{2+} bzw. Tl^+ (Abb. 4 b und c): Gegenüber der 5750 Å-Bande der $\text{CaBr}_2\text{-Sn}$ -Lösung emittiert $\text{CaBr}_2\text{-Sn}$,

wasserfrei, im Blauen bei ca. 4500 Å, NaBr-Sn bei 4600 Å und KBr-Sn bei 5100 Å^{3, 4}. Kennzeichnend für die $\text{CaBr}_2\text{-Tl}$ -Lösung ist das Auftreten einer Doppelbande (Abb. 4 c) ganz ähnlich wie bei der wieder kurzwelliger liegenden Emission der kristallinen Phosphore NaBr-Tl (Maxima bei ca. 2950 und 3080) bzw. KBr-Tl (3190 und 3500 Å) (v. MEYEREN¹⁹). Im übrigen ist eine Verschiebung der bei -180° rein blauen Lumineszenz der $\text{CaBr}_2\text{-Tl}$ -Lösung nach Blaugrün bei Temperaturanstieg beobachtbar.

Die eingefrorenen Lösungen von CaJ_2 mit Hg, Pb, Sb oder Bi besitzen keine merkliche Lumineszenz im Sichtbaren, obwohl eine Lumineszenzfähigkeit dieser Metalle (mit Ausnahme von Bi) in den kristallinen Jodidphosphoren bekannt ist. So luminesziert KJ-Sb nach SCHLEDE⁵ rotorange, $\text{CdJ}_2\text{-Hg}$ nach KUTZELNIGG²⁸ orange sowie $\text{CaJ}_2\text{-Pb}$ blaugrün.

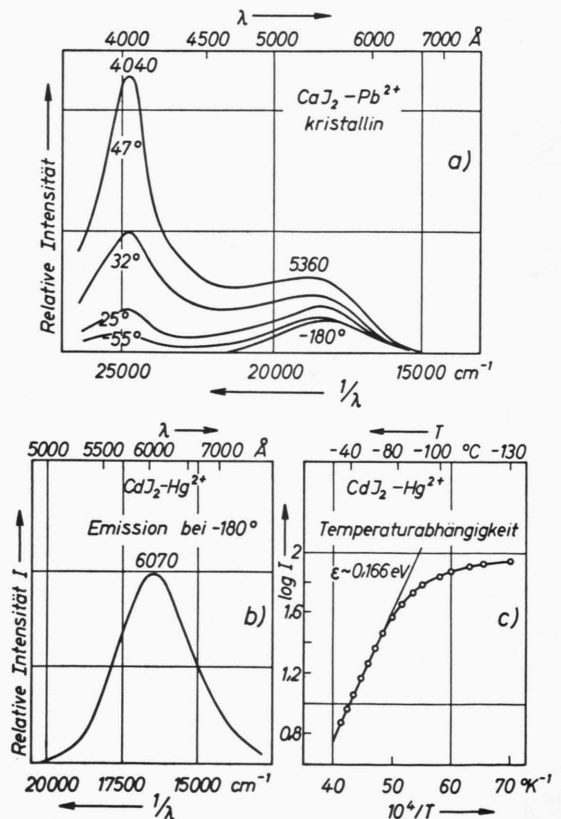


Abb. 6. Lumineszenzspektren der kristallinen Leuchtstoffe (a) $\text{CaJ}_2\text{-Pb}$ (0,05 Mol-Proz.) bei Temperaturen zwischen -180° und 47° sowie (b) $\text{CdJ}_2\text{-Hg}$ (0,1 Mol-Proz.) bei -180° und Temperaturabhängigkeit der Intensität. Erregung: Quecksilber-Hochdrucklampe.

²⁷ W. VAN SCIVER, Phys. Rev. **120**, 1193 [1960].

²⁸ A. KUTZELNIGG, Z. angew. Chem. **49**, 267 [1936].

Die Emissionsspektren der letzten beiden Phosphore, für die bisher keine Messungen vorliegen, sind zusammen mit ihrem Temperaturverhalten in Abb. 6 wiedergegeben. Über das Lumineszenzverhalten von $\text{CaJ}_2\text{-Pb}$ und einiger anderer Pb-aktivierter Phosphore soll in anderem Zusammenhang näher berichtet werden.

Diskussion

Durch die erhöhte Auflösung des Absorptionsspektrums in den Komplexionenlösungen bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft wird die Analogie der Komplexionenabsorption und der Absorption der Halogenidphosphore und damit die Annahme gleicher Absorptionszentren ganz offensichtlich verstärkt.

Es erhebt sich die Frage, welche Aussagen sind auf Grund der Kenntnisse über die Beschaffenheit der Komplexionen hinsichtlich der Absorptionszentren und des Mechanismus der Primärabsorption möglich.

Aus den eingehenden FROMHERZschen Untersuchungen der Absorption der Lösungen¹³⁻¹⁷ ergibt sich folgender Sachverhalt:

1. Die Absorptionsbanden der hydratisierten Schwermetallionen, gemessen an den kaum zur Ionenassoziation neigenden Chloraten in verdünnter wässriger Lösung, liegt im allgemeinen sehr kurzwellig: Für Hg^{2+} bei $< 1900 \text{ \AA}$, Ti^+ bei 2140 \AA , Pb^{2+} bei 2080 \AA und Sn^{2+} $< 1800 \text{ \AA}$.

2. Mit wachsender Konzentration der Halogenionen in der Lösung steigt die Tendenz zur Assoziation von Metallion und Halogenion zu Molekülen und Molekülkomplexionen, wobei neue Absorptionsbanden auf der langwelligen Seite der Metallionenabsorption entstehen. Dieser Aufbau kann je nach Art des komplexbildenden Metalls diskontinuierlich erfolgen im Sinne des Entstehens neuer, wellenlängenmäßig festgelegter Banden oder kontinuierlich im Sinne eines Aufbaus von Banden, die sich langsam mit zunehmender Halogenionenkonzentration nach langen Wellen bis zu einer Grenzwellenlänge verschieben. Dieses letztere Verhalten hängt mit der konzentrationsbedingten Bildung und der Koexistenz von Komplexionen verschiedenen Asso-

ziationsgrades zusammen, deren Absorptionsbanden sich überlagern.

Ein Beispiel für den ersten Fall ist das System mit Hg^{2+} . Zunächst entsteht z. B. in der verdünnten Jodidlösung ein Bandensystem aus 2 Banden bei ca. 2200 und 2650 \AA , das dem undissoziierten HgJ_2 zuzuordnen ist; es deckt sich mit dem Absorptionsspektrum des gasförmigen HgJ_2 mit Banden bei 2240 und 2660 \AA , das nach BUTKOW²⁹ ein typisches Dissoziationsspektrum ist im Sinne einer Spaltung in $\text{HgJ} + \text{J}$ bzw. $\text{HgJ} + \text{J}(\text{angeregt})$; der energetische Abstand der Banden von ca. 1 eV entspricht der Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie des J-Atoms ($0,94 \text{ eV}$). Mit steigender J^- -Konzentration wächst ein System mit den beiden Banden bei 2700 und 3200 \AA (Abb. 2 a), deren Lage von Anfang an festliegt. Diese Banden sind nach FROMHERZ dem außerordentlich stabilen Komplexion $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ zuzuordnen³⁰. Charakteristisch für das Hg ist dabei – wie aus den FROMHERZschen Messungen sowie aus Untersuchungen des RAMAN-Effektes nach BRAUNE³¹ folgt –, daß in der Lösung nur die beiden Assoziationsprodukte HgJ_2 und $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ und keine Zwischenprodukte existieren. Der Absorptionsmechanismus für das $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ -Spektrum ist nicht bekannt. Da aber eine Anregung von Elektronen in der P-Schale beim valenzgesättigten Hg^{2+} nicht möglich ist, und eine Anregung von 5d-Elektronen in der teilabgeschlossenen O-Schale aus energetischen Gründen in diesem Spektralgebiet kaum denkbar ist, bleibt wohl nur die Deutung durch die Annahme eines Transfer-Spektrums im Sinne eines Elektronenüberganges vom Halogenion zum Hg^{2+} -Ion übrig.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Komplexionenbildung in den Lösungen mit Ti^+ , Pb^{2+} und Sn^{2+} . Aus den FROMHERZschen Untersuchungen ist zu entnehmen:

1. Es bauen sich mit steigender Halogenionenkonzentration auf der langwelligen Seite der Absorption der hydratisierten Ionen neue Absorptionsbanden auf, wobei sich deren Maxima aber kontinuierlich nach langen Wellen verschieben.

2. Die Halogenionenkonzentrationen, die für das Entstehen der neuen Banden erforderlich sind, sind viel höher als beim Hg. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß die koordinativ gesättigten Kom-

²⁹ K. BUTKOW, Z. Phys. **76**, 678 [1931].

³⁰ Kennzeichnend für die Stabilität ist, daß aus der Komplexionenlösung eine Sulfidausfällung trotz der extrem geringen Löslichkeit des HgS (Löslichkeitsprodukt $\sim 10^{-50}$)

nicht erfolgt (F. HEIN, Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel-Verlag, Leipzig 1950, S. 543).

³¹ H. BRAUNE u. G. ENGELBRECHT, Z. phys. Chem. **B 11**, 408 [1931].

plexe für diese Ionen, und zwar etwa in der Reihe Pb, Tl, Sn instabiler werden und daß verschiedene Zwischenstufen von ungesättigten Komplexen mit im allgemeinen nicht identifizierten Assoziationsprodukten entstehen.

Dieses unterschiedliche Verhalten von Hg einerseits und Pb, Tl, Sn andererseits scheint auch in den Spektren der eingefrorenen Komplexsalzlösungen zum Ausdruck zu kommen. Beim Hg-Jod-System fehlt jede Andeutung einer B-Bande zwischen den Banden A und C; trotz Untersuchungen an Lösungen der verschiedensten Konzentrationsverhältnisse konnten immer nur die ziemlich symmetrischen Banden A und C gefunden werden. Dagegen zeigen sich bei den anderen Metallen in steigender Zahl und Höhe in der Reihe Pb-Tl-Sn die Zwischenbanden im Bereich B; sie sind deutlich bei der tiefen Temperatur, weniger oder gar nicht – wegen der Verwaschenheit der Spektren – bei Zimmertemperatur zu sehen. Man könnte vermuten, daß diese im allgemeinen schwachen Zwischenbanden auf die Koexistenz mehrerer Komplexe verschiedener Sättigungsgrade zurückzuführen sind.

Eine definitive Aussage über den Mechanismus der Absorption der Komplexsalzlösungen ist zur Zeit nicht möglich. Die Analogie der A- und C-Bandenbeschaffenheit und -lage z. B. der Tl-J-Komplexionenlösung zu der des Hg würde für ein Transfer-Spektrum sprechen. In Analogie zu den Tl-Phosphoren sollte dagegen bei Gültigkeit der SEITZschen Auffassung eine Anregung von 6s-Elektronen in der P-Schale des Tl^+ -Ions zu erwarten sein.

SEITZ¹¹ hat bei der Deutung der Lumineszenz aktivierter Alkalihalogenide dieser Auffassung den Vorzug gegeben vor der Annahme eines Transfer-Spektrums, wie es von HILSCH angenommen war. Die Gründe hierfür waren: 1. die Invarianz der Absorptionsspektren bei den verschiedenen Halogeniden in der Reihe Chlorid, Bromid, Jodid (Fehlen einer Dublettstruktur mit einem Energieabstand entsprechend der Termtrennung Halogen-Halogen(angeregt) und 2. die aus energetischen Überlegungen abgeleitete Schlußfolgerung, daß solche Transfer-Spektren in den Halogeniden kurzweiliger liegen sollten.

Indessen scheint bezüglich Punkt 2. das Beispiel der Hg-Komplexionen-Absorption, die sicher nicht einer Anregung des Hg^{2+} -Ions zuzuschreiben ist, das Auftreten von Transfer-Banden im mittleren UV zuzulassen. Hinsichtlich Punkt 1. sei auf Überlegungen von KNOX¹² verwiesen, wonach das Fehlen einer Dublettstruktur entsprechend der Halogen-Dublett-aufspaltung die Möglichkeit des Auftretens von Elektronen-Transfer-Banden nicht unbedingt ausschließt.

Die aus dem SEITZschen Modell entwickelte quantitative Theorie der Lumineszenz der Tl-aktivierten Halogenidphosphore von JOHNSON und WILLIAMS^{32, 33} gibt den beobachteten Sachverhalt z. B. beim KCl-Tl weitgehend in bezug auf die Absorptionsbande A und C und die ultravioletten Emissionsbanden 2470 und 3050 Å wieder. Es bleibt aber das Problem der sicherlich durch Tl-Einzelionen (nicht Ionenpaare)³⁵ hervorgerufenen blauen Emissionsbande (4750 Å) und deren bevorzugten Erregbarkeit im Gebiet der B-Bande, und es bleibt das Problem der Polarisation der 3050 Å-Emissionsbande (im Gegensatz zur 4750 Å-Emission) (KLICK³⁶) für ein Zentrum, das bei Substitutionseinbau des Tl^+ im Gitter durch Symmetrie gekennzeichnet sein sollte. Und es bleibt schließlich noch die Frage der Deutung der kurzweiligen Absorption im Gebiet D. Diese ist zwar bei den Tl-Phosphoren wegen der Überlappung mit der Grundgitterabsorption nicht direkt erfaßbar, ist aber durch entsprechende Banden im Erregungsspektrum nachgewiesen (s. z. B. KNOX¹²). Überdies ist dabei anzunehmen, daß es sich um ein kompliziertes, mehrbandiges System handelt, wie die sich zunehmend nach dem Sichtbaren verschiebenden Spektren der Lösungen mit Sn, Sb und besonders mit Bi zeigen.

Die Annahme von Zentren im Sinne von Schwermetall-Halogen-Komplexen verschiedenen Assoziationsgrades, die sich aus der Analogie der Absorptionsspektren von Lösung und kristallinem Phosphor ergibt, gäbe die Möglichkeit zum qualitativen Verständnis der Vielfalt der Erscheinungen in Absorption und Emission der Halogenidphosphore. Besonders sei in diesem Zusammenhang hingewiesen auf die Untersuchungen von BRAUER¹⁰, aus denen sich eine Abhängigkeit auch der Emissionsbandenlage

³² P. D. JOHNSON u. F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. **117**, 964 [1960].

³³ Von N. E. LUSHCHIK³⁴ wurde das Modell auch auf die Halogenide mit den zum Tl^+ isoelektrischen Ionen Ga^+ , In^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} und Pb^{2+} qualitativ angewandt.

³⁴ N. E. LUSHCHIK, Optics and Spectroscopy **8**, 441 [1960].

³⁵ Zu folgern aus der Konzentrationsabhängigkeit der Intensität^{21, 32}.

³⁶ C. C. KLICK u. W. D. COMPTON, J. Phys. Chem. Solids **7**, 170 [1958].

der Tl-Komplexionenlösungen vom Assoziationsgrad der Komplexe ergeben hat.

Wie nun die aus der Annahme gleicher Zentren in Lösung und Kristall folgende Unterbringung solcher komplexer Moleküle im Gitter vorstellbar ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Es wäre lediglich denkbar, daß eine Einlagerung des Aktivators in Versetzungen oder anderen Mikrostörgebieten des Kristalls etwa unter Mitwirkung von Gitterlücken erfolgt, und dadurch auch die Möglichkeit zur Bildung verschiedener Komplexe gegeben ist. In diesem Zusammenhang sei auch auf die formelle Analogie zur Lumineszenz von Uranylionen enthaltenden Halogenidleuchtstoffen verwiesen³⁷, bei denen ja Ab-

sorptions- und Lumineszenzeigenschaften durch die in Halogenid eingebauten Uranylionen oder andere O-haltige Komplexgruppen mit U^{6+} bestimmt sind.

Abschließend sei unter Berücksichtigung der analogen optischen Eigenschaften von Komplexsalzlösungen und Halogenidphosphoren bemerkt, daß zum weiteren Verständnis der Lumineszenz der Halogenidleuchtstoffe sicherlich die Klärung der Frage des Absorptionsmechanismus in Komplexionen und die Ermittlung des Zusammenhanges von Absorption und Komplexkonstitution wesentlich beitragen wird.

Für viele wertvolle Diskussionen und Hinweise möchte ich Herrn Prof. A. SCHLEEDER meinen besonderen Dank sagen. Ebenso sei Herrn Prof. E. KRAUTZ bestens gedankt für fördernde Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit.

³⁷ J. E. A. LYS u. W. A. RUNCIMAN, *Proc. Phys. Soc., Lond.* **76**, 158 [1960].

Das Infrarotspektrum des Rubins

Von H. G. HÄFELE

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg

(Z. Naturforschg. **18 a**, 331—335 [1963]; eingegangen am 28. November 1962)

Das Infrarotspektrum von ungefärbtem α -Korund und von Rubinen mit bis zu 0,5% Cr_2O_3 wurde im Wellenzahlbereich von 300 bis 3000 cm^{-1} mit polarisiertem Licht untersucht. Aus Reflexionsmessungen bei verschiedenen Einfallswinkeln sowie Absorptionsmessungen wurden die optischen Konstanten n und κ und daraus der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ'' ermittelt. Das Schwingungsspektrum ist im untersuchten Konzentrationsbereich unabhängig von der Chromkonzentration. Es ist charakterisiert durch drei starke Banden mit Polarisation parallel zur optischen Achse und fünf Banden senkrecht dazu, die jeweils einem auffallend breiten, kontinuierlichen Untergrund überlagert sind.

Im Zusammenhang mit der Verstärkung elektromagnetischer Wellen durch erzwungene Emission (Maser, Laser) hat der Rubin in letzter Zeit sehr großes Interesse gefunden. Bekanntlich handelt es sich dabei um Einkristalle aus α -Korund Al_2O_3 (Kristallsymmetrie D_{3d}^6), in welche dreiwertige Chrom-Ionen Cr^{3+} isomorph eingelagert sind. In allen Fällen werden synthetische Kristalle verwendet, die bisher vorwiegend nach dem VERNEUIL-Verfahren hergestellt werden. Die von den Cr^{3+} -Ionen herrührende Absorption liegt im sichtbaren und

ultraviolettten Bereich und ist ausführlich untersucht worden^{1, 2}. Die optischen Eigenschaften des Grundgitters, d. h. des ungefärbten α -Korunds, sind für verschiedene Wellenlängengebiete bekannt. Die Durchlässigkeit wurde von der UV-Absorptionskante^{3, 4} bis ins nahe Infrarot^{5, 6} gemessen. Ebenso wurden Brechungsindex^{7, 8} und Doppelbrechung⁸ in diesem Bereich untersucht. Im langwelligen Infrarot liegen ältere Reststrahlungsmessungen⁹ sowie ganz neue Dispersionsmessungen bei Wellenzahlen zwischen 10 und 100 cm^{-1} ¹⁰ bzw. zwischen 30 und 250 cm^{-1} ¹¹ vor.

¹ S. SUGANO u. I. TSUJIKAWA, *J. Phys. Soc., Japan* **13**, 880, 899 [1958]; dort weitere Literatur.

² T. H. MAITMAN u. Mitarb., *Phys. Rev.* **123**, 1151 [1961]; dort weitere Literatur.

³ A. LINZ JR. u. R. E. NEWNHAM, *Phys. Rev.* **123**, 500 [1961].

⁴ R. BAUPLE, A. GILLES, J. RAMOND u. B. VODAR, *J. Opt. Soc. Amer.* **40**, 788 [1950].

⁵ R. W. KEBLER, nach *Handb. d. Physik*, Verlag Springer, Berlin 1958, Bd. 26, S. 793.

⁶ U. P. OPPENHEIM u. U. EVEN, *J. Opt. Soc. Amer.* **52**, 1078 [1962].

⁷ I. H. MALTISON, F. V. MURPHY u. W. S. RODNEY, *J. Opt. Soc. Amer.* **48**, 72 [1958].

⁸ M. A. JEPPESEN, *J. Opt. Soc. Amer.* **48**, 629 [1958].

⁹ M. PARODI, *C. R. Acad. Sci., Paris* **205**, 906 [1937].

¹⁰ E. V. LOEWENSTEIN, *J. Opt. Soc. Amer.* **51**, 108 [1961].

¹¹ S. ROBERTS u. D. D. COON, *J. Opt. Soc. Amer.* **52**, 1023 [1962].