Н. Ф. ЖИРОВ

ЛЮМИНОФОРЫ

Н. Ф. ЖИРОВ
ЛЮМИНОФОРЫ

Н. Ф. ЖИРОВ

ЛЮМИНОФОРЫ

(СВЕТЯЩИЕСЯ ТВЕРДЫЕ СОСТАВЫ)

Под редакцией
акад. С. И. Вавилова и Б. Я. Свешникова

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Москва — 1940

В книге подробно описаны способы получения твердых флуоресцирующих и фосфоресцирующих веществ (люминофоров), их применение в технике и приведена характеристика физико-химических свойств этих веществ.

Книга является справочным пособием для лиц, работающих в области производства светящихся составов и по их применению в различных отраслях техники. Кроме того, книга будет полезным пособием для работников лакокрасочной, электротехнической и рентгенотехнической промышленности.

В книге содержится обзор литературы по 1/I 1940 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

От редакции 6
От автора 8

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Отдел I

Общие сведения о люминофорах и люминесценции

Глава I. Виды люминесценции и систематика твердых люминесцирующих веществ 9
§ 1. Виды люминесценции . . . . . —
§ 2. Систематика процессов люминесценции 10
§ 3. Систематика люминофоров 15
Глава II. Общие свойства люминофоров 19
§ 1. Фотоэффект и люминофоры . . . . . —
§ 2. Общие свойства излучения люминофоров 21
§ 3. Процессы затухания 22
§ 4. Вынужденное затухание 24
§ 5. Гасящий трибоэффект 26
Глава III. Аппаратура для исследования явлений люминесценции 27
Глава IV. Строение люминофоров 35
§ 1. Растворители, активаторы и плавни . . . . . —
§ 2. Теория центров фосфоресценции 41
§ 3. Люминесценция и структура кристаллов 50
§ 4. Люминесценция и стекловидная структура 56
§ 5. Безактиваторные люминофоры 58
Глава V. Специальные виды люминесценции твердых веществ . . . . . —
§ 1. Катодолюминесценция . . . . . —
§ 2. Рентгенолюминесценция 69
§ 3. Радиосцинтилляция 71
§ 4. Анодолюминесценция 75
§ 5. Кандолюминесценция 76

Отдел II

Приемы работы и сырье для синтеза люминофоров

Глава VI. Методика работ по синтезу люминофоров 81
§ 1. Общие указания. Градации чистоты сырья . . . . . —
§ 2. Общие методы очистки сырья 84
§ 3. Изготовление люминофоров 85
Глава VII. Рабочие и вспомогательные материалы 93
§ 1. Вспомогательные материалы 94
§ 2. Рабочие материалы 99
Глава VIII. Исходные материалы для синтеза люминофоров 111
§ 1. Основания . . . . . —
§ 2. Плавни 117
§ 3. Активаторы 119

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отдел III

Люминофоры, применяемые в технике

Глава IX. Светящиеся составы временного действия 123
§ 1. Общие свойства светящихся составов временного действия . . —
§ 2. Получение сульфидов 127
§ 3. Активаторы 131
§ 4. Сложные люминофоры 137
§ 5. Плавни 140
§ 6. Условия изготовления 143
§ 7. Свойства отдельных люминофоров 145
§ 8. Рецептура люминофоров 167
Глава X. Светящиеся составы постоянного действия 182
§ 1. Получение сульфида цинка . . . . . —
§ 2. Активаторы 186
§ 3. Плавни 190
§ 4. Условия изготовления 192
§ 5. Свойства отдельных люминофоров 195
§ 6. Люминесценция чистого сульфида цинка 198
§ 7. Люминофоры с сульфидами кадмия и марганца 202
§ 8. Рецептура люминофоров 211
§ 9. Изготовление светящихся составов постоянного действия . . . 217
Глава XI. Люминофоры для катодных и рентгеновых лучей 218
§ 1. Общие свойства . . . . . —
§ 2. Ортосиликат цинка 223
§ 3. Прочие силикаты цинка 238
§ 4. Силикаты кадмия и прочие силикаты 242
§ 5. Вольфраматы и молибдаты 248
§ 6. Сульфидные люминофоры 260
§ 7. Прочие рентгено- и катодолюминофоры 265
Глава XII. Прочие люминофоры, имеющие техническое применение . . 269
§ 1. Безактиваторные люминофоры . . . . . —
§ 2. Люминесцирующие стекла 279

Отдел IV

Люминофоры для научных целей

Глава XIII. Кристаллолюминофоры прокаливания (люминофоры Ленарда) 289
§ 1. Сульфид магния . . . . . —
§ 2. Сульфид бериллия 294
§ 3. Сульфиды натрия и рубидия . . . . . —
§ 4. Селениды щелочноземельных металлов 295
§ 5. Окислы общей формулы RO 296
§ 6. Окислы общей формулы R_2O_3 и шпинели 308
§ 7. Окислы формулы RO_2 и прочие окислы 315
Глава XIV. Люминофоры кристаллизации (люминофоры Видемана) . . . 319
§ 1. Сульфаты . . . . . —
§ 2. Карбонаты и галоидные соли 326
§ 3. Фосфаты и дегидратированные люминофоры 331
§ 4. Прочие люминофоры кристаллизации . . . . . —
§ 5. Гидратационные люминофоры 333
Глава XV. Люминесценция окрашенных кристаллов (колорилюминесценция) —
Глава XVI. Люминесценция минералов 343
§ 1. Алмаз . . . . . —
§ 2. Хромовые силикаты 344
§ 3. Кунцит 345
§ 4. Прочие силикаты . . . . . —
§ 5. Апатиты 346
§ 6. Кальцит 347

§ 7. Флуорит 348
Глава XVII. Кристаллолюминофоры неметаллической активации (люминофоры Тиде) 349
§ 1. Сульфид кремния . . . . . —
§ 2. Нитрид бора 350
§ 3. Нитриды алюминия и бериллия 354
Глава XVIII. Витроидальные органолюминофоры 355
§ 1. Борная кислота 356
§ 2. Борный ангидрид 362
§ 3. Органофосфатные люминофоры 366
§ 4. Прочие витроидальные органолюминофоры 368
Глава XIX. Адсорбционные органолюминофоры 372
Глава XX. Кристаллические органолюминофоры 374
§ 1. Салициловая кислота, ацетофенон, парафин . . . . . —
§ 2. Борная кислота . . . . . —
§ 3. Цемент-люминофоры 375
§ 4. Органокарбонатные люминофоры 377
§ 5. Органоацетатные кристаллолюминофоры . . . . . —

Отдел V

Технология нанесения и применения люминофоров

Глава XXI. Наносители и методы нанесения люминофоров 379
§ 1. Общие способы нанесения люминофоров . . . . . —
§ 2. Светящиеся масляные краски 382
§ 3. Светящиеся лаки 384
§ 4. Светящиеся водные краски и покрытия 388
§ 5. Светящиеся эмали 389
Глава XXII. Технология изготовления светящихся предметов и изображений 391
§ 1. Светящаяся печать (люминотипия) . . . . . —
§ 2. Светящиеся экраны 392
§ 3. Светящиеся массы 400
Глава XXIII. Световые и энергетические характеристики люминофоров . 401
Глава XXIV. Применение люминофоров 410
§ 1. Общие принципы применения люминофоров . . . . . —
§ 2. Применение люминофоров в военном деле 414
§ 3. Прочие мелкие применения люминофоров 419
§ 4. Люминесцентные лампы 420
§ 5. Телевизорные экраны 431
§ 6. Применение люминофоров в фотографии и фототехнике . . . 435
§ 7. Люминография 440
Приложения.
Таблица I. Расчет основания щелочноземельных люминофоров для получения 100 г препарата 446
Таблица II. Расчет оснований для получения сульфидов щелочноземельных металлов 447
Таблица III. Расчет солей при совместном осаждении сульфидов Zn и Cd для получения 100 г ZnCdS . . . . . —
Литература 448
Предметный указатель 462
Указатель авторов 474
Указатель советских патентов и авторских свидетельств 478

ОТ РЕДАКЦИИ

Научное исследование твердых светящихся составов ведется уже четвертое столетие. Однако до сих пор в явлениях люминесценции еще многое остается непонятным и теоретически необъяснено. Отставание теории в вопросах свечения твердых составов объясняется тем, что правильное понимание этого явления стало возможно только на основе квантовой теории света и современной теории строения вещества.

Теория твердых светящихся составов является разделом более общего вопроса о так называемых полупроводниках, интенсивно разрабатываемого физиками в последние годы.

Однако усиление интереса к люминофорам и рост исследовательской работы в этом направлении объясняются не столько открывшимися теоретическими возможностями, сколько возрастающим год от года техническим значением светящихся составов и успешным применением их в различных областях науки и техники. И у нас и за границей в последнее время проведены многочисленные работы по исследованию люминесценции, в результате чего научно-техническая литература по светящимся составам чрезвычайно возросла.

Монография Н. Ф. Жирова является очень полезной сводкой огромного эмпирического материала, разбросанного в самых разнообразных журналах и книгах. Она содержит также немало данных, основанных на собственных работах автора, много лет занимающегося изготовлением и изучением люминофоров.

Книга носит в основном эмпирический и технологический характер; полного и современного изложения теории люминесценции в ней нет и к тексту можно предъявить немало претензий в отношении ясности и правильности приводимых толкований. Например, едва ли можно согласиться с тенденцией автора рассматривать любые явления люминесценции в твердых телах с точки зрения одной ленардовской схемы. Свечение фосфоров типа сернистого

цинка, с одной стороны, и свечение ураниловых кристаллов или твердых растворов органических красителей в сахаре, с другой стороны, не имеют между собою почти ничего общего. Это — явления принципиально различного физического характера. Понятия «флуоресценция большой длительности» и «фосфоресценция короткой длительности» введены без теоретической схемы и без эмпирических признаков. Было бы полезным также дать понятие о современной «зонной» теории ленардовских фосфоров и теоретически разобрать кардинальный вопрос о законах затухания свечения.

Несмотря на эти явные недостатки, книга несомненно содержит очень нужный и ценный материал, который может принести большую пользу нашим научно-исследовательским учреждениям и заводским лабораториям.

Акад. С. И. Вавилов
Б. Я. Свешников

ОТ АВТОРА

Книга написана с целью помочь советскому читателю овладеть технологией изготовления и применения люминофоров, т. е. ознакомить его с наименее освещенными в литературе вопросами люминесценции.

Автор не ставил своей целью дать исчерпывающее изложение теории люминесценции, далеко не окончательно еще разработанной, и ограничился применением в качестве рабочей гипотезы для расчета и синтеза люминофоров теории центров фосфоресценции Ленарда, модернизированной на основе современных представлений о значении кристаллической структуры. В книге также совершенно не освещен люминесцентный анализ, представляющий собой самостоятельную область.

Автор считает своим долгом выразить благодарность Р. М. Бутовской, Т. Е. Гетьман, Ю. В. Гольбрейху, В. Л. Левшину, А. Е. Рыбинскому и руководящему составу лаборатории рентгеноэкранов Химико-фармацевтического завода им. Н. А. Семашко за предоставление многих весьма ценных сведений и указаний по отдельным вопросам, а также за участие некоторых из них в экспериментальной работе. Автор также выражает признательность научным редакторам — академику С. И. Вавилову и Б. Я. Свешникову за большое и внимательное участие в редактировании книги.

Н. Ф. Жиров

ОТДЕЛ I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛЮМИНОФОРАХ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Глава I

ВИДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СИСТЕМАТИКА ТВЕРДЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Виды люминесценции

Давно известен ряд явлений лучеиспускания, резко отклоняющихся от законов термического излучения. В ряде случаев вещества начинают испускать свет при температурах настолько низких, что излучение не может быть объяснено переходом тепловой энергии в световую. К этому классу относятся явления так называемого «холодного свечения», например, свечение всем известного Иванова светлячка или краски, покрывающей циферблаты светящихся в темноте часов, и т. п. По предложению Видемана подобное свечение получило название *люминесценции*. Люминесценцию обычно подразделяют на следующие классы:

Триболюминесценция — свечение, возникающее от механического воздействия. Сюда относятся многочисленные случаи свечения от удара, при трении, раскалывании, измельчении и т. п. Примером может служить свечение сахара.

Термолюминесценция — свечение от нагревания при относительно низких температурах (100—200°), при которых говорить о наличии видимого термического излучения не приходится. Примером может служить свечение плавикового шпата, предварительно находившегося на свету или подвергавшегося другим воздействиям.

Фотолюминесценция — свечение от действия света. Здесь обычно различают два случая — первый, когда свечение продолжается и после окончания облучения (*фосфоресценция*), и второй, когда свечение практически наблюдается лишь в продолжении самого процесса освещения (*флуоресценция*). Для случая освещения рентгеновскими лучами применяют термин *рентгенолюминесценция*.

Хемилюминесценция — результат химических процессов, сопровождающихся выделением света без особого повышения температуры реакции. Примером может служить свечение при окислении белого фосфора. Сюда же следует до известной степени отнести и свечение, происходящее при кристаллизации некоторых веществ (As_2O_3 и др.), — *кристаллолюминесценцию*, а также люми-

несценцию, получающуюся при изменении кристаллического состояния с температурой — Transformation-luminescence [306].

Свечение, связанное с электрическими явлениями при разряде в разреженных газах, если источником свечения является сам газ, называется *электролюминесценцией*. Если же свечение при разряде дают твердые вещества под действием, например, катодных лучей, то его называют *катодолюминесценцией*. К этим случаям близка так называемая *тесла-люминесценция* (стр. 69). Кроме того, известны: свечение, вызываемое радиоактивными излучениями, — *радиолюминесценция*, и явления, происходящие в окислительном пламени, — *кандолюминесценция* [1].

Наиболее обширны явления, при которых вещество изменяется настолько медленно, что процесс может быть повторен неоднократно. В основном процессы этого типа схематически представляются такими простейшими уравнениями:
нормальная люминесценция

$$A^* = A + h\nu; \qquad (1)$$

сенсибилизированная люминесценция

$$A^* + B = A + B^*; \quad B^* = B + h\nu, \qquad (2)$$

где звездочка обозначает возбужденное состояние,
$h\nu$ — энергия фотона.

По характеру действия возбуждающей энергии такая люминесценция, в свою очередь, может быть разбита на две обширные группы. Первая характеризуется тем, что возбуждающая энергия подводится к веществу в виде квантов света (фотонов), во втором случае — носителями энергии являются частицы, обычно обладающие зарядом. Последующее действие и в том и в другом случае выражается в испускании кванта света. Для первого случая удобен термин *квантовая люминесценция*, для второго — *корпускулярная люминесценция*.

По длине волн возбуждающего света квантовая люминесценция качественно может быть разделена на два класса — *фотолюминесценцию*, вызываемую видимым и ультрафиолетовым излучением, и *рентгенолюминесценцию*, вызываемую рентгеновыми лучами.

§ 2. Систематика процессов люминесценции

Для люминесцирующих твердых веществ экспериментальные данные наводят на мысль о существовании нескольких отдельных процессов люминесценции, видимо, обладающих разными механизмами излучения.

---

[1] В последнее время открыт еще один вид — люминесценция под действием ультразвуковых колебаний (*сонолюминесценция*, E. N. Harvey, J. Am. Ch. Soc. 61, 2392 (1939 г.).

Эти процессы отличаются длительностью и другими характеристиками. Обычно различают следующие процессы.

Мгновенный процесс (Momentanzustande, Mitleuchten). Основным отличительным, но только качественным, признаком является весьма малая длительность свечения. Вследствие неопределенности и недостаточности последнего признака очень часто к числу мгновенных процессов относят различные по своим свойствам процессы кратковременного свечения.

Ультрафиолетовый процесс свечения возбуждается волнами малой длины (крайними ультрафиолетовыми, рентгеновыми лучами) и катодными лучами; интенсивность увеличивается для ультрафиолета с уменьшением длины волны. Длительность его невелика и может колебаться в довольно широких пределах в зависимости от рода возбуждения. Так, при возбуждении ультрафиолетовым светом длительность свечения доходит до 15 сек., при возбуждении катодными лучами она порядка 10^{-5}—10^{-2} сек. Зависимость от интенсивности возбуждения при ультрафиолетовом процессе в отличие от мгновенного процесса, повидимому, имеет предел. По данным Риля [344] ультрафиолетовый процесс является промежуточным между мгновенными и длительными процессами и идентичен с фосфоресценцией малой длительности. Ультрафиолетовый процесс еще очень мало изучен.

Длительный процесс (истинная фосфоресценция, Dauerzustande) характеризуется значительным послесвечением (Nachleuchten, Afterglow) от долей минуты и до многих дней. При этом высвечивание (Ausleuchtung) ускоряется с повышением температуры среды и замедляется с ее понижением. Длительный процесс сопровождается фотоэффектом, причем интенсивность свечения не стоит в прямой пропорциональности с интенсивностью возбуждающего излучения, а стремится к определенному пределу.

Характер длительного процесса зависит от температуры, причем предельными состояниями являются:

а) *Нижнее мгновенное состояние* (Kältezustande, Unterer Momentanzustande), отвечающее весьма низким температурам. Накопленная энергия остается в этом случае в форме потенциальной энергии. Поэтому процесс растягивается практически до бесконечности, его интенсивность равна нулю, т. е. фосфоресценция при достижении нижнего мгновенного состояния отсутствует.

б) *Верхнее мгновенное состояние* (Hitzezustande, Oberer Momentanzustande) имеет место при высоких температурах. При достижении этого состояния вещество теряет способность абсорбировать возбуждающую энергию, почему длительный процесс тоже не имеет места.

Новейшие исследования показали, что все процессы обладают определенным, измеримым временем послесвечения. Правда, для мгновенных процессов это время весьма коротко (10^{-8} —10^{-2} сек.). С этой точки зрения можно считать, что термины «флуоресценция» и «фосфоресценция» потеряли свое первоначальное принципиальное значение и ныне являются лишь качественными признаками. Однако,

если характеризовать отличие флуоресценции от фосфоресценции не только по времени высвечивания, но и по другим признакам (например, по температурным условиям и др.), то и в настоящее время разделение процессов на мгновенные и длительные целесообразно, особенно для практических целей. С последней точки зрения термином флуоресценция обычно обозначают процессы с длительностью послесвечения меньше 0,1 сек.

При рассмотрении явлений фосфоресценции необходимо принимать во внимание и условия, в каких происходит послесвечение. Здесь в основном можно отметить два случая: *нормальное затухание* (Abklingen), когда процесс послесвечения протекает вполне нормально при любых условиях окружающей среды (например, ускоряясь при повышении и замедляясь при падении температуры), и *вынужденное затухание*, когда отдача запасенной веществом энергии происходит ускоренно под действием соответствующего внешнего агента. Это качественно может выражаться в появлении кратковременной, но весьма яркой фосфоресценции.

Последней характерной особенностью квантовой люминесценции является относительная прочность люминесцирующих систем. Процессы люминесценции могут быть повторены практически неограниченное количество раз.

Акад. С. И. Вавиловым предложена классификация люминесценции, основанная на физических различиях в механизме свечения. Акад. С. И. Вавилов разделяет виды люминесценции на три группы:

1) Спонтанная люминесценция — вызываемая самопроизвольным переходом возбужденной молекулы в нормальное состояние, с выделением энергии возбуждения в виде света. Характеризуется экспоненциальным законом затухания; интенсивность свечения мало зависит от условий окружающей среды. Сюда относится люминесценция газов, паров и жидкостей.

2) Метастабильная люминесценция — вызываемая переходом возбужденной молекулы в нормальное состояние через промежуточное, метастабильное состояние. Это промежуточное состояние достаточно устойчиво, и выделение света происходит только при действии некоторых внешних по отношению к люминесцирующей системе факторов (например, соударениях возбужденных молекул). Метастабильная люминесценция тоже характеризуется экспоненциальным законом затухания, но более длительна и зависит от внешних условий среды.

3) Рекомбинационная люминесценция происходит при рекомбинации (воссоединении) возбужденной люминесцирующей системы с некоторой частью ее, отделившейся при возбуждении (например электроном). Закон затухания в наиболее простых случаях будет выражаться гиперболической функцией второго порядка, в более же сложных — более сложными зависимостями [465].

Для практических целей мы применяем ранее изложенную систематику, основанную на качественных, описательных физико-химических характеристиках (рис. 1).

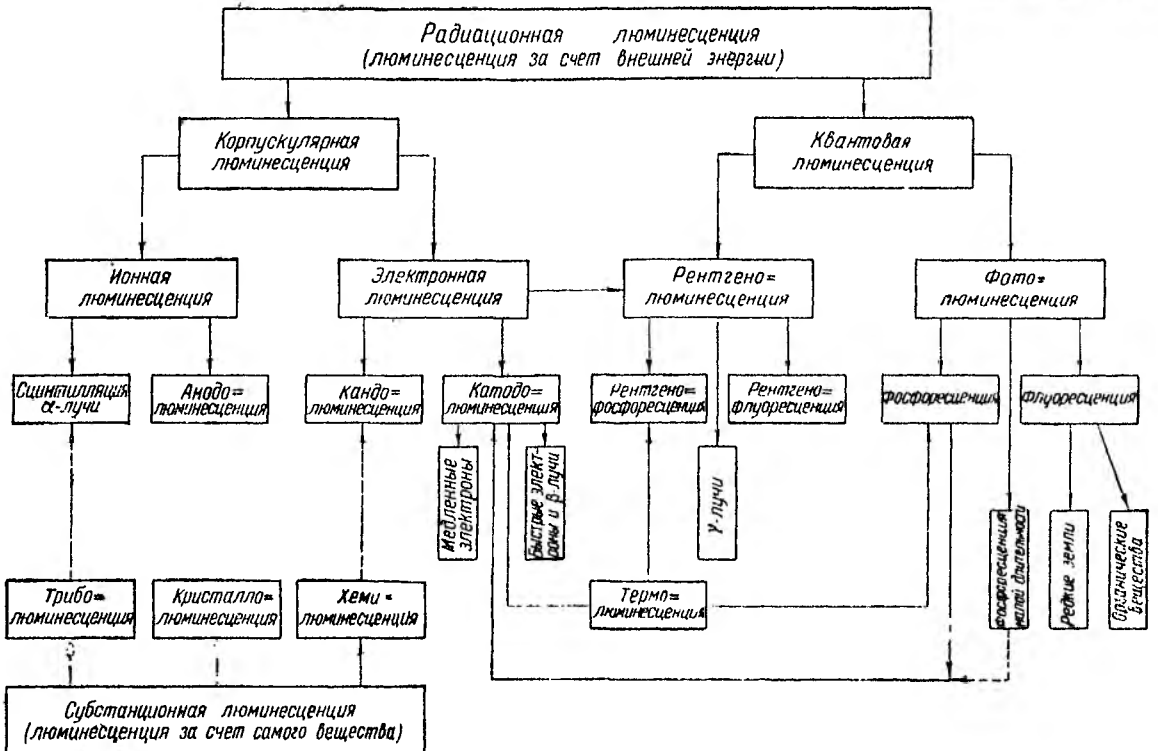


Рис. 1. Виды люминесценции твердых веществ.

Более сложная картина наблюдается при разборе явлений корпускулярной люминесценции, когда свечение вызывается ударами заряженных частиц (электронов, ионов). Прежде всего по характеру самих частиц следует различать два основных типа корпускулярной люминесценции — *электронную люминесценцию*, вызываемую ударами электронов, и *ионную*, где свечение происходит от удара заряженных атомов и молекул.

В зависимости от метода получения электронного потока и скоростей электронов могут встретиться следующие случаи:

Катодолюминесценция — вызываемая катодными лучами. В очень многих случаях катодные лучи действуют как световые волны при длительном или ультрафиолетовом процессе.

Термокорпускулярная люминесценция — вызываемая ударами заряженных частиц, существующих в пламени. Сюда иногда относят так называемую кандолюминесценцию (свечение типа ауэровских колпачков), сильно искажаемую сосуществованием термического излучения.

К следующей категории корпускулярной люминесценции относятся случаи, сопровождающиеся разрушением люминесцирующей системы. К свечению, сопровождающемуся разрушением уже готовой люминесцирующей системы, следует отнести в первую очередь люминесценцию от ударов α-частичек радиоактивных веществ (*сцинтилляция*). Это свечение может быть объяснено различным образом.

По гипотезе Дебьерна [183] от действия излучений радиоэлементов возникает окрашенная модификация вещества. Данная модификация неустойчива и разрушается от нагревания, что иногда сопровождается также лучеиспусканием (термолюминесценцией).

Более вероятной является гипотеза Рэзерфорда [362], объясняющего сцинтилляции разрушением вещества от ударов α-частичек. После такого удара люминесцирующий комплекс перестает существовать. Каждая сцинтилляция является результатом разбития большого количества комплексов; отсюда — сцинтилляция тем ярче, чем больше разрушаемых комплексов; с течением времени и увеличением количества разрушенных систем яркость сцинтилляций должна убывать, что довольно хорошо согласовывается с явлением «*уставания*».

Богоявленский дает иное объяснение, основанное на пьезоэлектрических явлениях, при которых происходит не разрушение, а временная деформация кристаллов (сжатие и расширение), сопровождающаяся искровым разрядом [1].

Кабакьян, в противовес теории Рэзерфорда, предполагает, что под действием всего комплекса радиоактивных излучений происходит возбуждение центров люминесценции и свет излучается при обратном возвращении в нормальное состояние. Скорость этого процесса определяется тепловыми движениями молекулы. Уменьшение люминесценции при длительном облучении зависит не от разрушения, а от увеличения коэфициента абсорбции вещества вследствие окрашивания, которое при нагревании исчезает, и система приобретает опять способность к люминесценции [127].

К ионной люминесценции относится люминесценция, вызываемая анодными (положительными) лучами (*анодолюминесценция*), и ряд явлений в электролюминесценции газов. Возможно, что к этой же категории также относятся явления иногда наблюдающегося свечения при электролизе.

Люминесценция, вызываемая высокочастотным излучением (лучи Рентгена, γ-лучи), повидимому, сводится к внутренней катодолюминесценции. При поглощении и рассеянии лучей Рентгена возникают электроны, возбуждающие центры люминесценции. Совершенно своеобразно свечение, возникающее под действием γ-лучей в любых прозрачных твердых телах и жидкостях, как это в последнее время было открыто П. А. Черенковым. При рассеянии γ-лучей в телах образуются электроны, часть которых движется со скоростями, превышающими скорость света в данной среде. Такие электроны вызывают слабое видимое свечение, вполне объясняемое на основании классической электромагнитной теории света и вещества (И. Е. Тамм и И. М. Франк) и обладающее рядом замечательных особенностей.

§ 3. Систематика люминофоров

Мы будем в дальнейшем называть люминесцирующие вещества *люминофорами* — термин, примененный и популяризованный Ванино. Часто применяется термин *фосфор*, ведущий свое начало еще со времени открытия явлений фосфоресценции. Для отличия от элемента фосфора ударение ставится на последнем слоге. Более удобны с описательной точки зрения термины: *фосфор* — только для люминофоров с преобладающим процессом фосфоресценции — и *флуорофор* — для веществ с процессом флуоресценции. Эти три основные термина в только что указанном смысле и будут применяться в дальнейшем. Для характеристики специальных видов люминесценции удобно приставлять соответствующую приставку, например рентгенолюминофор, катодофлуорофор и т. д.

С химической точки зрения твердые люминесцирующие вещества могут быть разделены на две различные группы:— первую, в которой люминесценция вызывается обязательным присутствием посторонних примесей, и вторую, менее многочисленную группу *чистых люминофоров*, у которых наличие примесей не является необходимым.

Главная же масса фосфоресцирующих веществ состоит по крайней мере из двух компонентов, из которых один является основным веществом, *растворителем*, а другой — растворенной, активирующей примесью — *активатором*. Последний обычно прибавляется в очень незначительных количествах. Для большинства же кристаллических люминофоров, получаемых плавлением или прокаливанием, совершенно необходимо введение третьего компонента — *плавня*, способствующего равномерному распределению активатора в массе растворителя и переводу всей люминесцирующей системы в кристаллическое состояние.

Для безактиваторных, чистых люминофоров необходимо признать существование процесса люминесценции, отличающегося от обычного длительного процесса. В очень многих случаях он отвечает ультрафиолетовому процессу, но более правильно предположить существование самостоятельного процесса, могущего быть названным *фосфоресценцией малой длительности*. Поскольку послесвечение подобных люминофоров имеет обычно длительность порядка 10^{-4}—10^{-2} сек., то их практически считают флуорофорами.

Фосфоресценцией малой длительности (или флуоресценцией большой длительности) из чистых твердых неорганических веществ обладают ураниловые соли.

Люминесценция весьма чистых вольфраматов и молибдатов может быть также отнесена к этому случаю, хотя полной уверенности в этом после работ Тиде и Тьен-Гуан-Цао не имеется [88]. Возможно, что в данном случае люминесценция вызывается ничтожными примесями, например, As, Re. Еще больше сомнений по М. Кюри вызывает люминесценция платиноцианидов, он сообщает, что по неопубликованным данным Одепена и Маркотта люминесценция платиноцианидов, возможно, вызывается наличием следов меди и может быть сильно уменьшена после большого числа кристаллизаций. Однако по наблюдениям И. А. Хвостикова [82] светятся и растворы платиноцианидов, и поэтому гипотеза примесей ставится под сомнение.

В самое последнее время рядом авторов была обнаружена люминесценция короткой длительности у ряда соединений цинка: окиси (Кутцельниг) [267], сульфида (Шлееде) [223] и др., а также у ряда различных хлоридов: AgCl, TlCl, CuCl и соединений марганца: $MnCl_2$, $MnBr_2$ и др. (Рандалл [488а]).

Способность к люминесценции у чистых веществ в твердом состоянии следует признать присущей особенностям строения самих молекул для следующих люминофоров:

органические вещества,
редкие земли,
ураниловые соли UO_2X_2,
платиноцианиды $R_mPt(CN)_4$,
молибдаты $RMoO_4$,
вольфраматы RWO_4,
хлориды AgCl, TlCl, CuCl,
цинковые соединения ZnO, ZnS и др.,
марганцовые соединения $MnCl_2$, $MnBr_2$ и др.

На основе некоторых аналогий можно предполагать наличие фосфоресценции малой длительности у зеленой кристаллической модификации уранатов (RUO_4) и некоторых соединений металлов VIII группы. Относительно последних имеются неопределенные указания Ленца о свечении платинохлоридов (R_2PtCl_6) и кобальтомеркурисульфоцианида [29]. Также люминесцирует при низких температурах дипиридилплатинохлорид [488а].

Кроме того, Рупп [20] сообщает, что ею обнаружена способность к люминесценции у производных двухвалентных вольфрама и

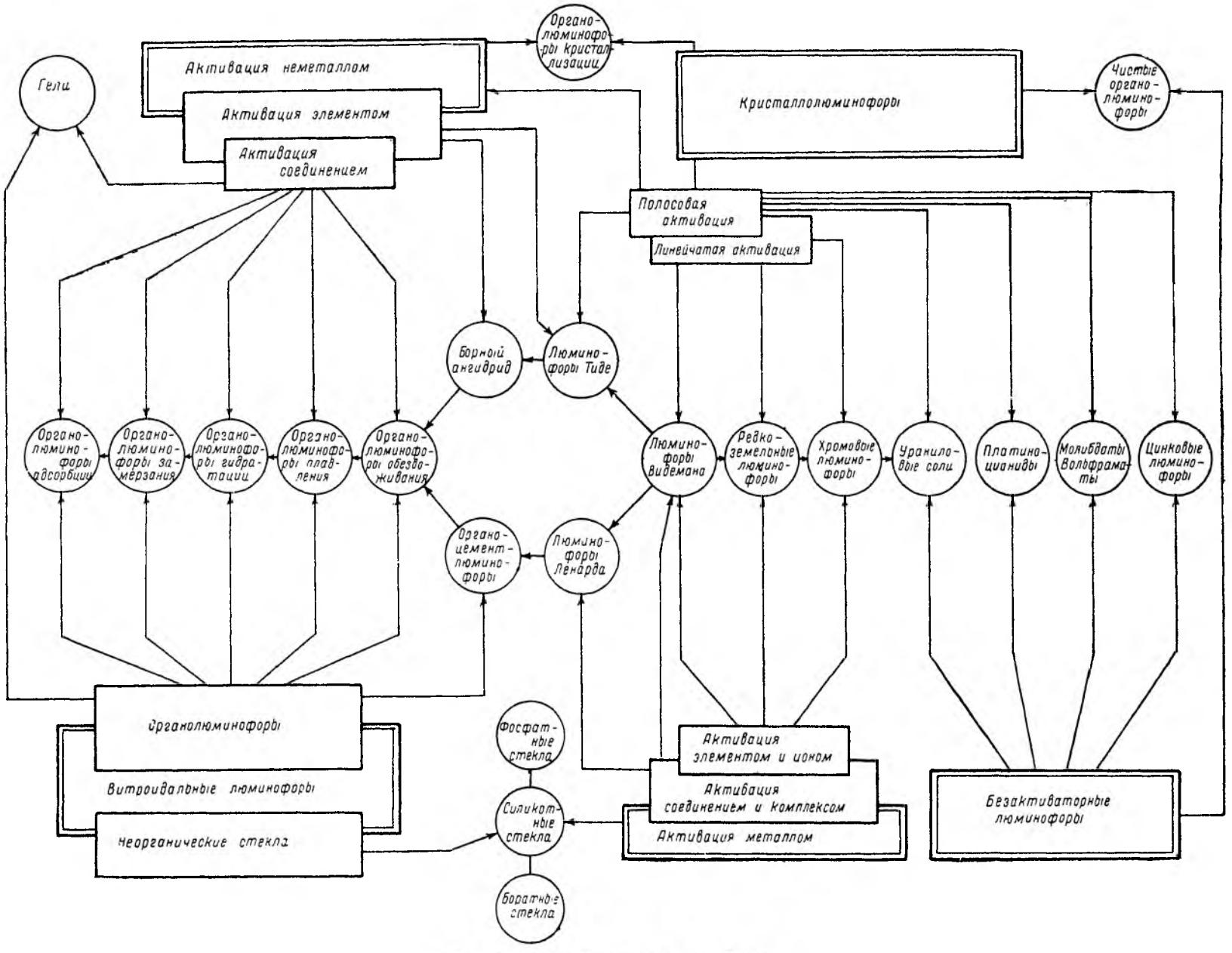


Рис. 2. Классификация люминофоров.

молибдена состава $HCl \cdot 3WCl_2 \cdot xH_2O$, $HCl \cdot 3MoCl_2 \cdot 4H_2O$ и Mo_3Br_7, показывающих при различных способах возбуждения яркую красную люминесценцию с $\lambda_{max} \approx 615$ mμ. Послесвечение не наблюдалось даже при температуре жидкого воздуха.

Для редких земель Томашек [434] указывает на способность к люминесценции в видимой части спектра только у некоторых веществ этого класса, зависящую, повидимому от расположения элементов и цвета иона их солей. Люминесценция растворов редких земель исследована Зайделем и Ларионовым [115].

Активируемые неорганические люминофоры в основном представляют собой кристаллы, обладающие ионной решеткой (окислы, соли). С органическими фосфорами дело обстоит несколько сложнее, так как фосфоресценция встречается как для веществ с кристаллическим состоянием растворителя, так и со стекловидным. Также известны случаи люминесценции у активированных неорганических стекол.

Не выяснена природа свечения твердого азота, кислорода и пр., которые люминесцируют от катодных, каналовых и ультрафиолетовых лучей. Твердый азот дает яркую флуоресценцию и длительное послесвечение, спектр которого весьма сходен со спектром молекулярного азота. Некоторые данные говорят за активацию водородом, но часть фактов противоречит этому. Также люминесцируют твердые неон и аргон, активированные следами азота [462].

Твердые люминесцирующие вещества можно разделить на два основных класса: *кристаллические люминофоры* и *витроидальные (стекловидные) люминофоры*.

Это разделение тем более уместно, что различие заключается не только в состоянии вещества, но и в характере активации для свечения. Однако и в том и в другом случаях имеют место промежуточные переходные степени.

Рассматривая далее роль активирующей для свечения примеси, можно произвести деление на следующие группы:

1) Кристаллические люминофоры с активатором:

а) активатор — металл,

б) активатор — химическое соединение.

2) Витроидальные люминофоры с активатором:

а) активатор — органическая молекула,

б) активатор — свободный неметалл,

в) активатор — металл.

3) Безактиваторные люминофоры.

В свою очередь, каждая из этих групп может быть подразделена на более мелкие подгруппы. В частности, подразделяют люминофоры по методам изготовления и свойствам получающихся кристаллов. При этом в литературе можно найти обозначения таких групп по фамилиям авторов, изучавших детально ту или иную группу. Так, для скрытнокристаллических люминофоров, получаемых прокаливанием с плавнями, употребительно наименование *фосфоры Ленарда*; для веществ, полученных кристаллизацией из растворов,—

люминофоры Видемана; для люминофоров, активированных свободными неметаллами, — *фосфоры Тиде* (рис. 2).

Для обозначения состава люминофоров общепринятыми являются условные формулы, введенные Ленардом для простых систем растворитель + активатор. Первой по порядку пишется формула растворителя, затем активатор и — иногда в конце — плавень (обычно обозначаемый только знаком катиона). Наконец, часто к этой формуле присоединяется значок преобладающей полосы излучения. Для сложных люминофоров, имеющих в своем составе несколько растворителей, удобны условные обозначения состава, предложенные Травничеком [440] и потом Ротшильдом [353], при которых растворители обозначаются в процентах, а активаторы — в миллиграммах из расчета на свободный элемент, т. е. примерно:

$$(RX)_m(R'Y)_{100-m} \cdot Me_{0,001n}.$$

Если же X = Y, то

$$(R_mR'_{100-m}X_{100}) \cdot Me_{0,001n}.$$

Например, люминофор состава CaS = 25%, SrS = 50%, $CaWO_4$ = = 25%, активатор висмут 5 *мг* на 1 *г* смеси выразится (см. также [109]) следующей условной формулой:

$$(Ca_{50}Sr_{50}S_{100})_{75}(CaWO_4)_{25}\,Bi_{0,005}.$$

В заключение необходимо сказать несколько слов о практически применяемых люминофорах. Обычно последние являются более сложными по сравнению с простейшей системой растворитель + активатор. Очень часто нужные свойства достигаются лишь при употреблении нескольких растворителей, активаторов и плавней. Затем при получении люминофора излучающие свет комплексы распределяются в массе окружающего вещества (*наполнителя*), не являющегося излучателем. Таким веществом могут служить как сами молекулы растворителя, не связанные с активатором, так и специально вводимые (например, для улучшения кроющей способности) вещества. Наконец, условия эксплоатации требуют нанесения люминофора на ту или иную поверхность, что в подавляющем большинстве случаев вызывает необходимость применения соответственного *наносителя*.

Подобного рода практически применяемые смеси, еще не содержащие в себе добавочных наполнителя и наносителя, обычно называются *светящимися составами*, а если они предназначены для окраски предметов, то — *светящимися красками*. Последние уже могут содержать и наполнитель, и наноситель, и другие посторонние вещества. Если светящиеся составы предназначены для возбуждения от видимого света и, таким образом, являются фактически световыми аккумуляторами, то они называются *светящимися составами временного действия*. Для своего действия они, следовательно, нуждаются в предварительной зарядке от дневного или электрического света. Если же в качестве возбуждающего свечения агента применяются радиоактивные вещества, тесно смешанные с люминофором, то такие вещества носят название *светящихся составов по-*

стоянного действия. Такие составы могут годами светить без всякой внешней зарядки, но стоят они очень дорого. Специальные люминофоры употребляются для усиливающих и просвечивающих рентгеновских экранов, для осциллографов и телевизорных экранов.

Люминофоры находят себе применение в технике, промышленности, в быту и при научных исследованиях и работах. В зависимости от этого к ним могут предъявляться совершенно различные требования. Так, от технически применяемых люминофоров можно требовать определенного цвета, надлежащей длительности свечения и т. п. Эти требования обычно удовлетворяются не индивидуальными люминофорами, обладающими совершенно определенным комплексом достаточно постоянных физико-химических свойств, а смесями из тех или иных простейших и усложненных люминесцирующих систем. Эти смеси почти всегда подбираются по чисто эмпирическим признакам, что вызывает появление многочисленных рецептур.

Совсем иначе обстоит дело в научно-исследовательской работе. В этом случае в первую очередь выступают совершенно определенные требования, например появление в спектре излучения требующейся полосы, проверка того или иного ожидаемого эффекта и т. п. Следовательно, при научных исследованиях в первую очередь стремятся иметь дело с более простыми системами, но зато обладающими вполне определенным и постоянным комплексом свойств. Поэтому удобно рецептуру изготовления люминофоров разделить на два больших класса — люминофоры технические и люминофоры для научно-исследовательских целей.

Желающих более детально ознакомиться с теорией люминесценции отсылаю к книгам В. Л. Левшина [3] и Мориса Кюри [7]. Более подробные данные о работах гейдельбергской школы изложены в монографиях Прингсхейма [19] и Ленарда-Шмидта-Томашека [12], американской — у Никольса [14—17]. История же вопроса с древнейших времен до 1906 г. подробно изложена у Кайзера [63], см. также книгу Рупп [20] и отдельные статьи (см. предметный указатель).

Глава II

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ

Наличие нескольких процессов свечения люминофоров, значительно отличающихся друг от друга по своим характеристикам, наводит на мысль о возможности существования соответствующих различий в протекании процессов возбуждения. Действительно, оказалось, что характер возбуждения, помимо влияния на излучение, сказывается и на иных свойствах люминофоров, например на электропроводности и др.

§ 1. Фотоэффект и люминофоры

При целом ряде люминофоров, активированных примесями металлов, наблюдаются явления фотоэффекта — внешнего и внутрен-

него [7, 11, 12, 19, 20, 62]. При последнем электропроводность во время возбуждения сильно возрастает. Для других веществ (ураниловых солей, платиноцианидов, органолюминофоров) это явление не наблюдается, что может быть объяснено отсутствием фотоэффекта. Более подробные данные можно найти в оригинальных работах и в монографии Юза [62].

Сообразно с этим наблюдаются также и изменения диэлектрической постоянной ε люминофоров. При возбуждении наблюдается повышение диэлектрической постоянной, достигающее максимума через несколько десятков секунд и спадающее после прекращения облучения. У многих люминофоров этой группы возбуждение по спектральному составу разбивается на селективные максимумы, обычно обозначаемые через d и снабжающиеся индексами, увеличивающимися с уменьшением длины волны; d_0, d_1, d_2,..., d_i. Для этих максимумов возбуждения Ф. Шмидтом [12] с целью получения сравнимых результатов было сделано приведение к среде, диэлектрическая постоянная которой равна единице. Подобного рода максимумы называются *абсолютными максимумами возбуждения*, а отвечающие им длины волн — *абсолютными длинами волн*. Их можно обозначать через D: D_0, D_1, D_2,..., D_i. Приведение к абсолютным длинам волн производится согласно формуле

$$D_i = \frac{d_i}{\sqrt{\varepsilon}}, \qquad (3)$$

где D_i — абсолютный максимум возбуждения,
d_i — визуальный максимум возбуждения,
ε — диэлектрическая постоянная.

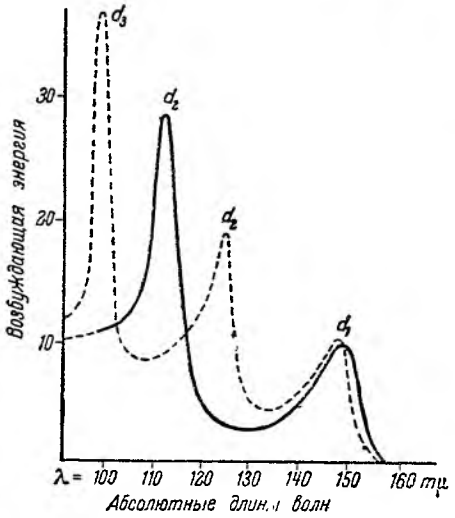


Рис. 3. Группы абсолютных длин волн по Руппу:

Сплошная кривая—RS · Bi$_\alpha$, пунктир—RS · Cu$_\alpha$.

Интересной особенностью [12,—360] является то обстоятельство, что для многих групп люминофоров, обладающих сходными свойствами, максимумы возбуждения, выраженные в абсолютных длинах волн, являются общими для всей группы, что можно видеть на рис. 3.

Из иных свойств, оказывающих влияние на процессы возбуждения, довольно большое значение имеет толщина слоя люминофора. Зависимости могут быть прослежены до толщины в 1 *мм*, которая уже может считаться практически бесконечно большой. Эффект в этом случае почти в 6 раз больше, чем при слое, например, в 0,01 *мм* (для CaS · Bi).

§ 2. Общие свойства излучения люминофоров

Излучение характеризуется для каждого люминофора, по крайней мере, двумя величинами — *интенсивностью* I и *длительностью* t.

Количество световой энергии, могущей быть выделенной любым люминофором, является величиной, имеющей определенный предел. Это количество энергии, испускаемой от момента прекращения возбуждения до полного высвечивания, обычно именуется световой суммой или, проще, *светосуммой* $L = f(I,t)$.

При каждой заранее заданной интенсивности возбуждения длительного процесса светосумма стремится к известному пределу, характеризующему полное возбуждение люминофора для данных условий. При нормальных условиях затухания светосумма остается постоянной, равно как и при вынужденном затухании вследствие повышения температуры. Вынужденное же затухание (см. стр. 24), происходящее от действия света, может уменьшить светосумму. Поэтому смешанный белый свет всегда будет давать светосумму, несколько меньшую, чем соответствующе отфильтрованный.

Помимо этого, процесс излучения характеризуется также величиной, определяющей зависимость количества излученной световой энергии от энергии, затраченной на возбуждение и обычно именуемой *выходом люминесценции*.

Абсолютным выходом люминесценции называется отношение энергии люминесценции к энергии, поглощенной извне. Он наиболее изучен для флуоресценции, где может достигать высоких величин — 50—80%. Однако можно предполагать, что не вся падающая на люминофор энергия затрачивается на возбуждение. Поэтому Ленард вводит еще дополнительное, уточненное понятие о *коэфициенте экономии* [12], под которым следует понимать отношение излученной энергии к энергии, непосредственно затраченной на возбуждение. Этот коэфициент весьма близок к единице, что дает возможность заключить, что каждому световому кванту, затраченному на возбуждение, отвечает один квант излучения.

В отношении спектральной характеристики излучения люминофоров могут наблюдаться два случая. При одном из них свечение выражается линейчатым спектром и является следствием возбуждения атома, в другом случае спектр излучения представляет полосу или систему полос, более или менее размытых. Последний случай, характеризующий обычно излучение молекул или сложных комплексов, встречается чаще.

В зависимости от температурных условий находится и вероятность появления той или иной полосы фосфоресценции. Сообразно трем температурам длительного процесса можно наблюдать появление трех родов полос: *холодных полос*, лежащих вблизи нижнего мгновенного состояния; *горячих полос*, имеющих место около верхнего мгновенного состояния, и *главной полосы*, соответствующей нормальному длительному процессу. Часто наблюдаются случаи несоответствия температурных границ для различных полос, что сказывается на спектральном распределении излучения,

а практически выявляется изменением цвета свечения. Различные полосы обычно индексируются. Если люминофор обладает полосами с ненормально высоким верхним мгновенным состоянием, то свечение происходит только при повышенной температуре. Это — термолюминесценция. Что же касается кандолюминесценции, то предел верхнего мгновенного состояния лежит в этом случае так высоко, что приходится вывести заключение о несколько ином механизме свечения и значительной усложненности явления.

При охлаждении люминофоров, имеющих главные полосы в нормальном длительном процессе, свечение постепенно уменьшается, но при нагревании до прежней температуры опять возрастает. Если же люминофор будет возбужден при высокой температуре, лежащей вблизи верхнего мгновенного состояния, и затем охлажден, то свечение прекратится и возвратится лишь при достижении первоначальной температуры. Вообще же температурные состояния не имеют резких границ перехода, а постепенно сменяются одно другим, почему наблюдаемый экспериментально длительный процесс фактически является сложным явлением, слагающимся из одновременно протекающих процессов (рис. 4). Катодные лучи вызывают появление только тех полос, которые вызываются и светом. Во всяком случае, при фотолюминофорах не было обнаружено появления самостоятельных полос, характерных для катодных лучей средней скорости. При облучении катодными лучами происходит отщепление электронов — появление вторичных катодных лучей. Медленные катодные лучи вызывают полосы, отвечающие длительному процессу, быстрые — ультрафиолетовому.

§ 3. Процессы затухания

Процессы естественного затухания люминофоров являются сами по себе достаточно сложными и зависят от многих причин, а именно:

1) длины волны возбуждения,
2) интенсивности возбуждения,
3) длительности возбуждения,
4) химического строения люминесцирующей системы и соотношения компонентов,
5) толщины слоя люминофора,
6) возбуждения одних полос другими,
7) гашения одних полос другими.

В силу только что указанных причин теоретический вывод количественных законов затухания является сложным делом.

Законы затухания измерялись многими исследователями, начиная с Беккерелей, которые дали ряд соответствующих математических закономерностей. В основном известные ныне закономерности могут быть сведены к следующим:

а) мономолекулярные процессы

$$\text{I.}\quad I = I_0 \cdot e^{-\alpha t} = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{4}$$

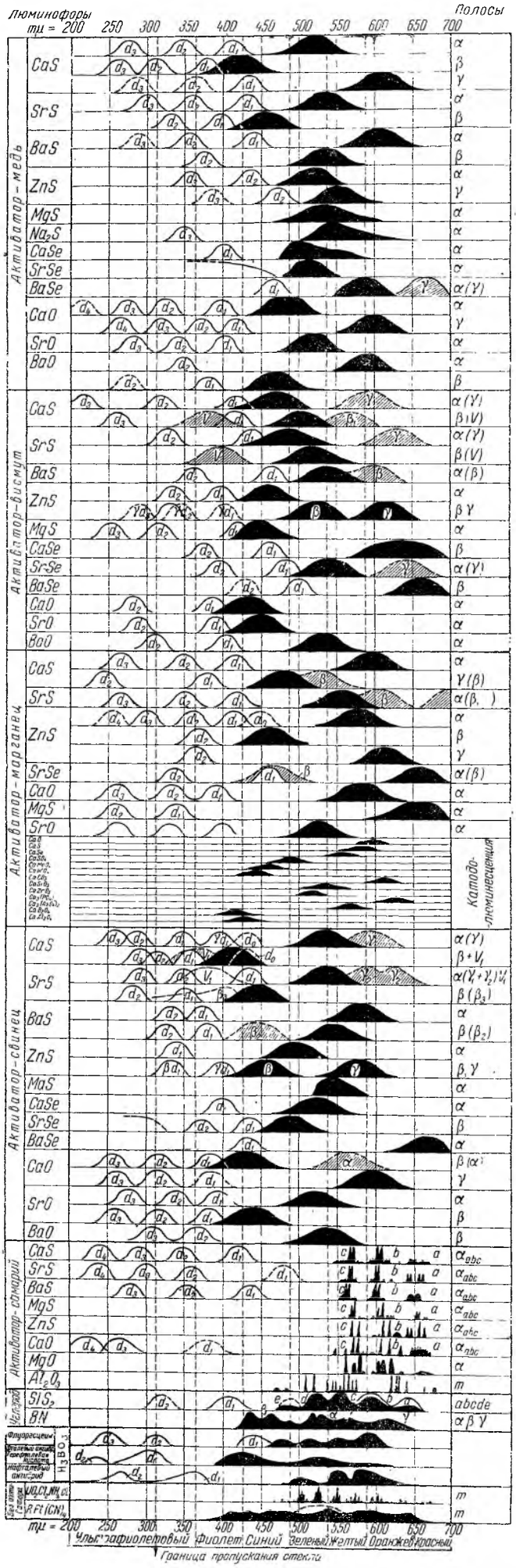


Рис. 4 Спектральное распределение возбуждения и излучения некоторых люминофоров:

Черным обозначены полосы излучения, заштрихованным — полосы, не имеющие выявленного самостоятельного возбуждения.

$$L = I_0 \int_{t=0}^{t=\infty} e^{-\alpha t} \cdot dt = \frac{I_0}{\alpha} = I_0 \tau; \tag{5}$$

$$\text{II. } I = \sum I_i \cdot e^{-\alpha_i t}, \tag{6}$$

$$L = \sum I_i \int_{t=0}^{t=\infty} e^{-\alpha_i t}\, dt = \sum \frac{I_i}{\alpha} = \sum I_i \tau; \tag{7}$$

б) бимолекулярные процессы

$$\text{III. } I = \frac{a^2}{(a+t)^2} \tag{8}$$

или

$$I = \frac{a}{(b+t)^2}, \tag{9}$$

$$L = \int_{t=0}^{t=\infty} \frac{a^2}{(a+t)^2}\, dt = a \tag{10}$$

или

$$L = \int_{t=0}^{t=\infty} \frac{a}{(b+t)^2}\, dt = \frac{a}{b}; \tag{11}$$

в) эмпирические формулы

$$\text{IV. } I = (a + bt)^{-\frac{1}{x}}, \tag{12}$$

$$L = \int_{t=0}^{t=\infty} (a + bt)^{-\frac{1}{x}}\, dt; \tag{13}$$

$$\text{V. } I = At^{-\alpha} = I_0 t^{-\alpha}, \tag{14}$$

$$L = A \int_{t=0}^{t=\infty} t^{-\alpha} dt = I_0 \int_{t=0}^{t=\infty} t^{-\alpha} dt. \tag{15}$$

Последняя формула дана В. Л. Левшиным и В. В. Антоновым-Романовским для цинксульфидных люминофоров и хорошо применима к данному случаю. Однако константа α зависит не только от температуры, но даже от величины кристалликов и толщины слоя. При этом как с повышением температуры, так и с уменьшением толщины слоя и увеличением величины кристалликов α соответственным образом увеличивается. Поэтому практическое использование величины α связано с большими затруднениями [3, 119]. В. В. Антоновым-Романовским [90] была определена зависимость затухания от температуры для ZnS · Cu-фосфоров. Из его исследований видно, что форма кривой затухания не изменяется с температурой.

В отличие от этого для очень большого числа люминофоров, затухание которых происходит по экспоненциальному закону [уравнение (4)], значение константы затухания $\tau = \frac{1}{a}$ является практически весьма существенной величиной, определяющей собой *среднюю продолжительность свечения*. За время τ интенсивность свечения уменьшается в $e \approx 2{,}7$ раза. Но во всяком случае, при любом из вышеуказанных законов затухания, весьма важным для практики следствием является то обстоятельство, что интенсивность свечения люминофоров весьма резко спадает в первые минуты и даже секунды по окончании возбуждения. Главная часть светосумм высвечивается поэтому в самом начале свечения, а дальше люминофоры светят сильно ослабленным светом[1].

Начальная же интенсивность фосфоресценции зависит от количества падающей энергии и по наблюдениям В. В. Антонова-Романовского [90] для некоторых цинксульфидных люминофоров пропорциональна квадрату падающей энергии, т. е.

$$I_0 = kE^2. \tag{16}$$

Затем оказалось, что самовозбуждение может тоже оказывать сильное влияние на скорость затухания люминофоров. Поэтому при перемешивании люминофора во время возбуждения в толстых слоях наблюдается значительное увеличение длительности послесвечения. Однако по данным Риля [344] самовозбуждение является незначительным, что объясняется по его мнению тем, что в этих случаях в значительной степени устраняется вредное самогашение. Из этого видно, что условия нанесения люминофора и природа наносителя играют существенную роль.

§ 4. Вынужденное затухание

Кроме естественного затухания, для целого ряда кристаллолюминофоров, активированных металлами, при воздействии тех или иных причин наблюдается явление вынужденного затухания — ускоренного высвечивания. Это ускоренное высвечивание может происходить либо от действия теплоты (*термическое высвечивание*), будучи в этом случае аналогично термолюминесценции, либо от действия какой-либо радиации (*радиационное высвечивание*), особенно от длиноволнового света. В последнем случае часто наблюдаются два различных явления. При одном из них общая светосумма не изменяется, но сам процесс высвечивания происходит более ускоренно (как при действии тепла), с повышенной интенсивностью свечения — явление *световспышки* (Aufleuchtung, Acceleration). При втором происходит уменьшение светосумм, сопровождающееся часто уничтожением свечения, — явление *гашения* (Tilgung, Extinction). Оба явления могут вызываться, вообще говоря, любыми участками спектра. Поэтому различают *коротковолновое и длинноволновое радиационное высвечивание* (рис. 5).

[1] Более подробно см. диссертацию В. В. Антонова-Романовского [81].

Поскольку в излучении люминофоров могут присутствовать различные длины волн, постольку в известной мере способностью к вынужденному затуханию обладает и собственное излучение люминофоров — эффект *самогашения*. Поэтому, чем дальше будут расположены друг от друга излучающие частицы люминофора, тем меньше будет сказываться эффект самогашения, что практически наблюдается при уменьшении концентрации активатора. Тогда люминесцирующие частицы являются более энергоизолированными и свечение будет, длительнее.

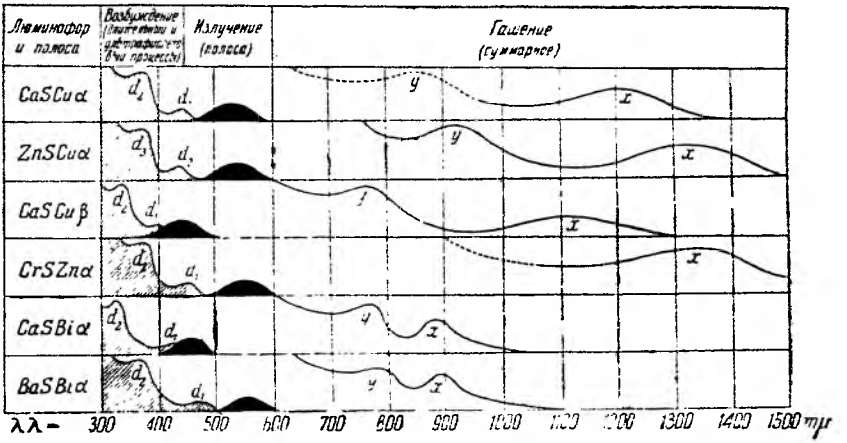


Рис. 5. Спектральное распределение гашения некоторых люминофоров по Ленарду.

Уже было указано, что люминофоры этой группы характеризуются наличием фотоэффекта, спектральное распределение которого совпадает со спектральным распределением возбуждения для длительного и ультрафиолетового процессов; причем первому отвечает внутренний фотоэффект, а второму — внешний. Поэтому помещение люминофора в электрические и магнитные поля вызывает световспышку (*электромагнитное высвечивание*). Этот эффект наблюдается далеко не у всех люминофоров.

В отношении процессов вынужденного затухания можно отметить, что световспышка преобладает над гашением при более низких температурах, и главная масса энергии (часто 99%) расходуется на нее. Гашение же в основном характеризует горячие полосы и подчиняется закону Бунзена-Роско, т. е. процесс гашения пропорционален абсорбированной энергии [3]. За меру тушащего действия излучения принимается

$$\theta = \frac{L_0 - L_i}{L_0}, \qquad (17)$$

где L_0 — светосумма до действия,
L_i — светосумма после действия.

Так как радиационное высвечивание связано с абсорбцией тушащей энергии, то процесс тушения должен быть аналогичен закону Бугера, т. е.

$$L_i = L_0 e^{-kL_т}, \qquad (18)$$

где e — основание натуральных логарифмов,
k — коэфициент тушения,
$L_т$ — энергия тушащих лучей.

Константа k может меняться даже у одного и того же люминофора в зависимости от длины волны падающего света, что вызывает большое различие в чувствительности вынужденного затухания даже у близких по составу люминофоров (рис. 6).

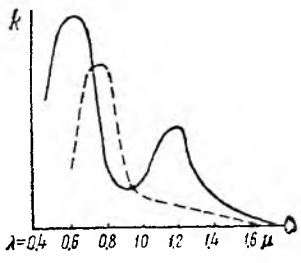


Рис. 6. Чувствительность к вынужденному затуханию и константа k для ZnS · Cu по Левшину.

Из сказанного видно, что явления вынужденного затухания тесно связаны с перемещениями электронов в люминофорах, т. е. с фотоэффектом. Такую же связь имеют несомненно и процессы возбуждения. При этом нормальному фотоэффекту отвечают возбуждение ультрафиолетового процесса и коротковолновое радиационное высвечивание, селективному — возбуждение длительного процесса и длинноволновое радиационное высвечивание. Поэтому, как и при возбуждении, так и при радиационном гашении, приведением длин волн к среде с диэлектрической постоянной, равной единице, можно получить *абсолютные длины волн гашения* [12], т. е.

$$K = \frac{\mu_g}{\sqrt{\varepsilon}}, \qquad (19)$$

где μ_g — длина волны коротковолнового гашения.

Величина K является довольно постоянной; для сульфидов щелочноземельных металлов, например, K = 209—224.

§ 5. Гасящий трибоэффект

Все вышеописанные процессы затухания являются процессами обратимыми, т. е. и возбуждение и затухание могут быть неоднократно повторяемы. Но кроме этих процессов, при многих люминофорах также наблюдаются процессы *уничтожения люминесценции*, которые могут быть сведены к следующим основным группам.

1. Уничтожение люминесценции при действии энергии источника возбуждения — света, анодных и катодных лучей и излучения радиоэлементов (*радиационное и корпускулярное уничтожение люминесценции*). Обычно этот процесс носит название *уставания* люминофора. Если уничтожение люминесценции происходит от действия света, то такой *гасящий фотоэффект* сопровождается окрашиванием

люминофора, так называемым явлением *фототропии*. Это явление наблюдается не только у люминофоров и не стоит в прямой связи с люминесцентными свойствами системы.

2. Большинство люминофоров обладает своеобразным эффектом уничтожения люминесценции при ударах, трении, измельчении и тому подобных механических воздействиях — *гасящий трибоэффект* (Druckzerstörung). Этот эффект в основном присущ кристаллолюминофорам и тоже сопровождается появлением специфической *трибоокраски*. Трибоэффект тесно связан с люминесцентными свойствами, поэтому на нем следует остановиться более подробно, тем более, что он представляет большой практический интерес, так как применяются люминофоры обычно истертые в тонкие порошки.

Явление гасящего трибоэффекта сложно. Не всякое давление производит данный эффект, так, порошки люминофоров, суспензированные в вазелиновом масле и подвергнутые всестороннему давлению до 6000—7000 *кг/см*^{2}, не дают эффекта гашения. Следовательно, сила, производящая эффект, должна быть направлена не на всестороннее сжатие объекта, а на одностороннее — подобно силам растяжения или разрыва [12].

В последнее время Риль и Ортман [317] высказали положение, что абсолютная величина гасящего трибоэффекта значительно переоценивается, так как уменьшение интенсивности свечения в значительной мере происходит вследствие оптических причин — уменьшения прозрачности слоя и уменьшения величины частиц. Вообще они считают, что механическая прочность люминесцирующего комплекса не менее прочности нормальной решетки кристалла.

Обратное восстановление уже раз утраченной интенсивности может быть произведено двумя способами: а) освещением достаточно длинноволновым светом и б) нагреванием люминофора с целью регенерации.

Обесцвечивание светом по сравнению с окрашиванием требует гораздо большего времени, исчисляемого весьма часто часами. Отсюда вполне понятна практическая неприемлемость означенного метода для регенерации люминофоров.

Таким образом остается лишь единственный путь для уничтожения раз появившегося гасящего трибоэффекта — регенерация нагреванием. Задача на первый взгляд представляется малообещающей, так как для этого требуется опять вторичная прокалка или кристаллизация, но регенерировать разрушенное гасящим трибоэффектом вещество вполне возможно при температурах много более низких, чем оптимальная температура образования [427, 468].

Глава III

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯВЛЕНИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В большинстве случаев при изучении люминесценции употребляются та же аппаратура и установки, что и при оптических исследованиях в химии. Подробные сведения относительно аппаратуры,

выбора источников света, светофильтров и т. д. можно найти в книгах Данкворта [29] и особенно Вейгерта [77] и др. [1]. Здесь мы описываем только аппаратуру и отчасти методы наблюдений, имеющие непосредственное отношение к явлениям люминесценции и фосфоресценции.

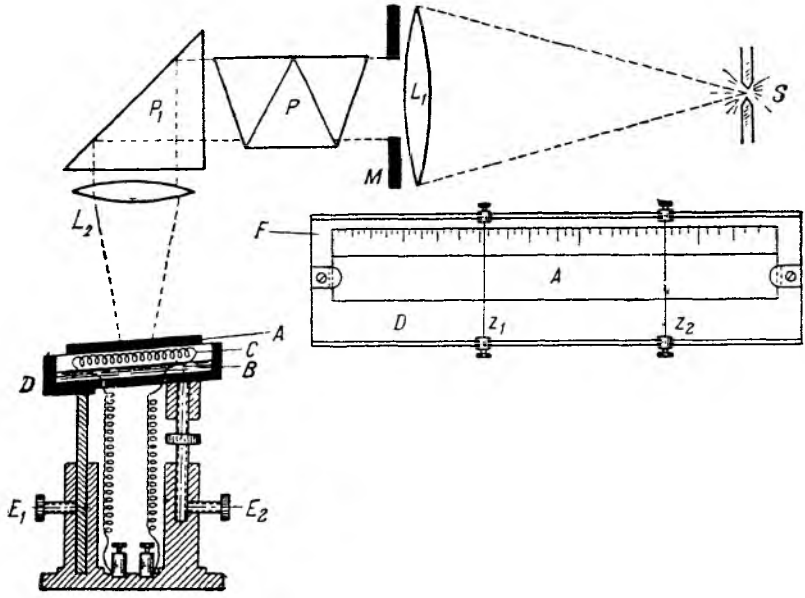


Рис. 7. Установка для изучения спектрального распределения возбуждения фотолюминофоров.

При исследовании спектрального распределения возбуждения от видимого и ультрафиолетового света употребляют несложную установку, показанную схематически на рис. 7. Вещество, подлежащее исследованию, помещается на алюминиевую пластинку A, находящуюся на подъемном столике, снабженном установочными винтами E_1, E_2. Размер пластинки обычно $100 \times 10 \times 2$ *мм*. На пластинке прикрепляется миллиметровая шкала F, по которой ходят ползунки z_1 и z_2 из тонкой проволоки, для отметки полос распределения возбуждения. При стационарной установке шкалу F полезно предварительно проградуировать по длинам волн. Для исследования влияния температуры на возбуждение, под алюминиевой пластинкой находится электрический нагреватель C, изолированный от нее слоем асбестового картона B.

[1] Из иностранной литературы см. книги: Kayser [63]; E. Baly, Spectroscopie, т. II, 3-е изд., 1927 г.; G. Urbain, Meyer [73] о светофильтрах; В. Л. Гинзбург, Светофильтры, 1936 г.; В. А. Фаас, Светофильтры, 1936.

Более рациональным является помещение алюминиевой пластинки на специально устроенную и снабженную термометром квадратную парафиновую баню D (или, еще лучше, металлическую с легкоплавким сплавом Вуда или Липовица).

На слой люминесцирующего вещества проектируется спектр, получаемый разложением света источника S через призму P, поворотную призму P_1 и фокусируемый посредством двух линз L_1, L_2. Для определения времени возбуждения оптическую систему полезно заключить в светоизолирующий ящик, имеющий шторный фотозатвор M. Для исследований в ультрафиолетовой области оптическая система должна быть изготовлена из кварца.

Гораздо более сложной является установка для исследования возбуждения катодными лучами. Обычно приходится пользоваться специально сконструированными катодными трубками, недостатком которых является необходимость иметь или отдельную трубку для каждого препарата, или — при универсальной разборной трубке — постоянно действующую откачивающую установку. Юрбэном была предложена универсальная трубка (см. рис. 8), состоящая из двух частей, соединенных между собою шлифом, и соединенная с вакуумнасосом достаточно большой мощности, например типа Лэнгмюровского. Вещество насыпается в нижний отросток A, где и возбуждается потоком катодных лучей, исходящих из катода C.

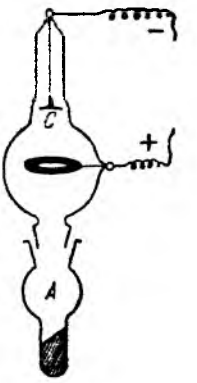


Рис. 8. Катодная трубка для исследования катодолюминесценции по Урбену.

Для возбуждения же электронами пламени вообще пригодно бесцветное пламя. Наиболее желательно иметь водородное пламя, горящее в платиновом наконечнике. Вещество вносится на гладко отшлифованной пемзовой пластинке [17].

Никольс и Гоуэс для исследования кандолюминесценции при температурах, при которых она сопровождается достаточно ярким термическим излучением, пользовались небольшим диском, в центре которого наносилось испытуемое вещество. Периферическая часть диска покрыта черной окисью урана, излучение которой весьма близко к излучению абсолютно черного тела. Пламя направляется в диск по нормали. Температура измеряется оптическим пирометром по цвету раскаленной окиси урана, интенсивность — сравнением яркости обоих полей [17, 306].

Изучение процесса излучения и законов естественного и вынужденного затухания является значительно более трудным вследствие малой силы и интенсивности излучаемого света. Прежде всего, различие между мгновенным и длительным процессами требует соответствующих изменений и в технике исследований. Для изучения мгновенного процесса употребляются специальные аппараты, носящие название *фосфороскопов*. Принцип их действия основан на том, что свечение наблюдается через некоторое время после возбуждения, причем при малых длительностях возбуждение и наблюдение повто-

ряются периодически. При этом для глаза отдельные процессы сливаются в одно целое впечатление, и мы можем наблюдать непрерывное свечение объекта [1].

Определение светосуммы люминофоров наиболее удобно производить по Ленарду [12], пользуясь соответствующе подобранными достаточно чувствительными фотоэлементами. Особое внимание следует обращать на хорошую изолированность всей системы от постороннего света и подбор цветовой чувствительности фотоэлемента. Поэтому лучше пользоваться набором из нескольких фотоэлементов, подобранных под соответствующие спектральные участки.

Байлер [164] производил определения при помощи купроксного фотоэлемента и гальванометра с сопротивлением в 509 Ω и чувствительностью $3 \cdot 7 \cdot 10^{-10}$ А/*мм* при 1 *м* расстояния от шкалы. Для малоинтенсивной ультрафиолетовой люминесценции пользуются счетчиком фотонов [8, 36].

В зависимости от того, каким методом измеряют свет люминофора — электрометром или гальванометром, — получают либо светосуммы (для электрометра), либо интенсивности (для гальванометра).

Сравнение спектрального состава возбуждающего света и света люминесценции наиболее просто производится по методу Стокса, дающему грубую, качественную ориентировку, которая, однако, бывает очень полезна во многих случаях. Этот метод, иногда носящий название *метода скрещенных призм*, состоит в следующем. Люминофор помещают на белую бумагу и при помощи призмы с вертикально поставленным преломляющим ребром отбрасывают спектр возбуждающего света так, чтобы одна часть его падала на вещество, а другая — на бумагу. Если спектр рассматривать через вторую призму, преломляющее ребро которой поставлено горизонтально, то контрольный спектр будет расположен под углом к спектру люминесценции. Цвета в этом последнем располагаются в виде полос, причем красный цвет находится вверху. Вертикальные же участки дают спектры люминесценции, вызванной соответствующими лучами возбуждающего света [53].

Для изучения спектрального распределения излучения необходимо применять достаточно светосильную оптику. При визуальных наблюдениях можно применять спектроскоп прямого зрения со шкалой и малой дисперсией. Для спектрографических работ удобна конструкция люминесценц-спектрографа, выполненная автором и показанная на рис. 9. Спектрограф состоит из спектроскопа прямого зрения, снабженного светосильной ахроматической оптикой, камерой с передвижной кассетой, шкалой с осветителем и приспособлением для получения сравнительных спектров. Люминофор помещается в привинчивающуюся крышку камеры с конденсатором и вращающейся призмой полного внутреннего отражения. Послед-

[1] Более современные конструкции фосфороскопов описаны в книге В. Л. Левшина, Светящиеся составы, стр. 33—43. Там же имеются указания о методе С. И. Вавилова для малых сил света. См. также у Хвостикова [82].

няя соединена с моторчиком, и при заданной скорости вращения непрерывно чередуются возбуждение люминофора от подходящего источника света и подача света от него на щель спектрографа. Для люминофоров с длительным процессом моторчик выключается, и перемещение призмы производится вручную по имеющимся снаружи меткам [1].

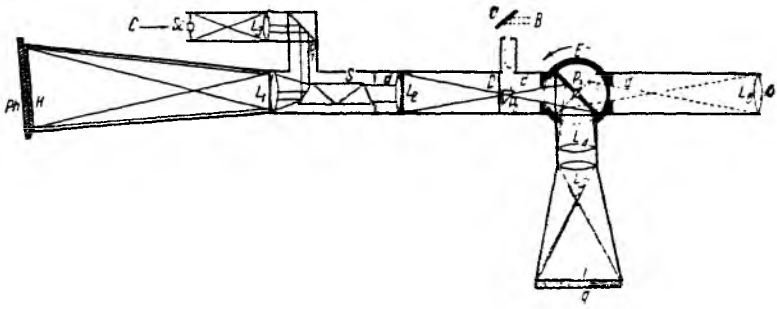


Рис. 9. Схема устройства люминесценц-спектрографа:

A—возбуждающий источник света (не показан), *B*—источник света для спектра сравнения, *C*—осветитель шкалы, *D*—щель спектрографа, *d*—диафрагмы, *E*—вращающийся цилиндр с призмой, *K*—нейтральный клин Гольдберга, L_1L_2—линзы спектрографа (ахроматы), L_1—линза шкалы, L_3L_4—конденсор, L_5—линза к возбуждающему источнику света, *l*—люминофор, P_1—призма полного внутреннего отражения к шкале, P_2—призма полного внутреннего отражения к сравнительному спектру, P_3—призма полного внутреннего отражения к вращающемуся цилиндру, *q*—вывинчивающаяся крышка для люминофора, *Ph*—кассета с фотопластинкой, *r*—винт для закрытия сравнительного спектра, *S*—призма Аминчи, *Sc*—шкала, *t*—зеркало.

Для качественных наблюдений над интенсивностью свечения в большинстве случаев достаточна несколько видоизмененная Н. Ф. Жировым *эмпирическая шкала интенсивности Ленарда*, по которой интенсивность измеряется в произвольных единицах от 0 до 12 (см. табл. 1).

Мак-Дугал, Стюарт и Райт в своих работах пользовались трехбалльной шкалой. В качестве стандартного люминофора был принят ZnS, содержащий ванадий (30 *мл* $^1/_{1000}$ *M* $NaVO_3$ в 100 *мл* 1 *M* раствора $ZnSO_4$, содержащего 1,5 *г* NaCl перед осаждением), прокаленный при 750° в течение 1 часа. Этот люминофор был выбран как максимально светящий (стандарт *A*). Для стандарта *B* смешивалось 0,75 *г* непрокаленного осажденного ZnS с 0,5 *г* стандарта *A*. Для стандарта же *C* бралось 2 *г* осажденного ZnS на 0,5 *г* стандарта *A* [286]. О стандартизации световых измерений см. статью Куртиса [179].

Для производства измерений, необходимых для получения характеристики телевизорных экранов, Арденне [139] была предложена

[1] См. также описание спектрорадиометра в работе Зворыкина [490].

Таблица 1

Шкала интенсивностей по Ленарду

№ по шкале	Характеристика
0	Отсутствие свечения
1	Слабое, едва заметное в полной темноте свечение, без цветности (периферическое зрение)
2	Слабое, заметное в темноте свечение. Цвет распознаваем с трудом (оттенок).
3	Свечение видимо в темноте довольно ясно. Цвет распознаваем
4	Ясно видимое в темноте. Цвет достаточно яркий, расповнаются оттенки
5	Светлое свечение в темноте, оттенки резко выступают
6	Яркое свечение в темноте, цвет свечения распознается на расстоянии в несколько метров
7	Чрезвычайно яркое свечение в темноте. Поверхность люминофора освещает силуэты близлежащих предметов
8	Чрезвычайно яркое свечение в темноте, можно разбирать крупную печать. Свечение и цветность видны в сумерки
9	Чрезвычайно яркое свечение, можно разбирать мелкую печать. Свечение видно на слабом рассеянном дневном свету
10	То же, что и по шкале № 9, но в темноте поверхность люминофора ярко отбрасывает свет
11—12	Свечение видно днем при обыкновенном рассеянном свете

сложная схема (см. оригинальную статью). Анализом готовых люминофоров занимался Ванино [457] (см. оригинальную статью).

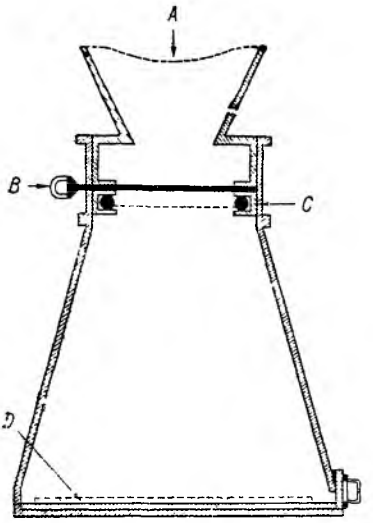


Рис. 10. Криптоскоп для визуальных наблюдений.

Качественные же наблюдения над длительностью затухания, особенно при серийной работе, удобно производить в очень простом *криптоскопе*, сконструированном Н. Ф. Жировым (рис. 10). Этот криптоскоп представляет собой усеченную пирамиду с задвижкой *B*, а еще лучше — со шторным фотозатвором *C* для наблюдений, и выдвижным дном *D*, на котором прикрепляются пробирки или пластинки с испытуемыми веществами. При пользовании подобным криптоскопом отпадает надобность в специально оборудованной темной комнате и процесс наблюдения можно производить в обычной фотолаборатории или даже на полном свету. На верхней части конуса полезно приспособить съемную бленду *A*, вырезанную по форме лица, для изолирования глаз от постороннего света. Наблюдения же при низких и высоких температурах удобно производить в приспособлениях [12], изображенных на рис. 11 и 12. Следует указать, что

при очень низких температурах (жидкий воздух) многие вещества, не светящиеся обычно, сильно люминесцируют. Также усиливается свечение ряда люминофоров.

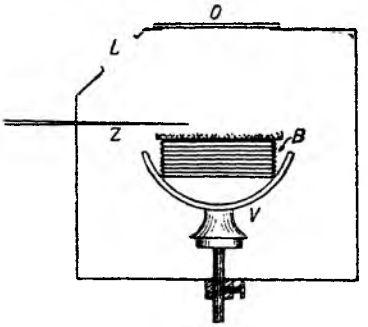


Рис. 11. Аппарат для наблюдения фосфоресценции при низких температурах по Томашеку:

L—линза, *B*—алюминиевая подставка для люминофора, *V*—сосуд Дьюара, *Z*—указатель шкалы, *O*—окошко для наблюдения.

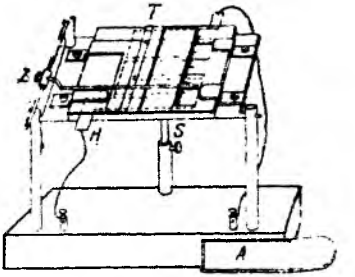


Рис. 12. Аппарат для наблюдения термолюминесценции по Ф. Шмидту:

S—подъемный штифт, *A*—алюминиевый ящик для хранения люминофора (100×10×2 *мм*), *Z*—указатель для шкалы, *H*—нагреватель, *T*—приемная планш.

Количественные же наблюдения и определение кривой затухания люминофоров наиболее просто можно произвести, пользуясь прибором (рис. 13), сконструированным автором настоящей книги и основанном на принципе фотографической фотометрии при помощи нейтрального клина Гольдберга. Принцип действия прибора заключается в том, что перед фотопленкой, движущейся по образующей цилиндра, поставлен клин Гольдберга, через который проходит свет испытуемого люминофора. При проявлении пленки получается ряд все уменьшающихся площадок почернения, в своей совокупности представляющих площадь некоторой кривой, у которой координатами будут служить время

$$y = t^p$$

и интенсивность свечения

$$x = 10^{-kl} I,$$

где k — константа клина,
l — длина клина,
p — константа Шварцшильда для взятого фотоматериала [1].

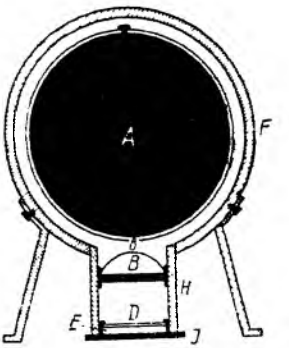


Рис. 13. Прибор для определения кривой затухания фосфоров.

[1] Правильнее:

$$y = t^{\gamma_t}, \quad x = i\,10^{-kl} I^{\gamma_E}.$$

где $\frac{\gamma_t}{\gamma_E} = p$ — факторы контрастности по шкалам интенсивности (γ_E) и времени (γ_t), а i — константа фотоматериала.

Этот метод несколько аналогичен методу получения кривой почернения при помощи перекрестных клиньев, предложенному Лютером [1], с той только разницей, что роль второго клина играет спадающая интенсивность свечения люминофора и движение фотопленки.

Конструктивное же оформление прибора может быть произведено следующим образом. На барабан A с помещенным внутри него часовым механизмом с суточным заводом наматывается светочувствительная пленка b, предварительно сенсибилизированная к излучению люминофора. Барабан помещен в светонепроницаемый кожух F, в горизонтальном положении прикрепленный посредством ножек к подставке или столу. В нижней части кожуха по образующей цилиндра прорезана щель, в которую в футляре H вставлена оптическая система, состоящая из цилиндрической линзы B, соприкасающейся своей плоской стороной с клином Гольдберга C. Футляр H надевается на подставку I, в жолоб которой насыпается порошок люминофора E и придавливается сверху стеклянной пластинкой D, которая при желании может быть заменена светофильтром. Люминофор заряжается соответствующим источником света, подставка I вставляется в аппарат и барабан A приводится во вращение. По окончании испытания, которое для практических целей вполне достаточно проводить в течение суток, аппарат останавливается и пленка проявляется с соблюдением всех правил предосторожностей проявления при сенситометрических исследованиях. После проявления на пленке прямо получается кривая затухания люминофора, ограниченная областью почернений. Фотометрируя различные участки почернений, можно определить и интенсивность свечения в каждый заданный момент измерения.

Для правильности действия прибора необходим подбор клина Гольдберга с соответствующей константой. Это производится путем предварительного испытания имеющихся в распоряжении клиньев на почернение фотопленки от действия излучения люминофора. Время действия определяется отношением ширины впускающей свет щели или ширины проектируемого линзой на пленку изображения к общей окружности цилиндра. Полагая длину окружности цилиндра $f = 2\pi r$ и ширину щели или ее проекции через линзу l, время испытания можно определить весьма просто по уравнению:

$$t = 1440\,\frac{l}{f} = \frac{1440}{2\pi}\cdot\frac{l}{f} \approx 229{,}2\,\frac{l}{r}\ \text{мин.}$$

при суточном заводе барабана. Почернение, произведенное светом люминофора при контакте его с фотопленкой через слой клина Гольдберга, должно быть еще заметно для самой большой плотности клина ($D = 0{,}1$).

Этот простой прибор обладает по сравнению с фотоэлектрической установкой значительными преимуществами, особенно при массовых или заводских испытаниях. Данный аппарат автоматичен и, будучи

[1] Л. Лобэль, М. Дюбуа, Сенситометрия, 1932, стр. 81.

приведен в действие, работает без всякого наблюдения. Затем, селективность излучения люминофоров и чувствительности фотоэлементов требует введения специальных светофильтров, что усложняет работу, понижая и без того слабую силу света люминофоров. В данном же случае при работе на изопанхроматических материалах это явление не имеет места, а пользуясь гиперсенсибилизацией фотопленки, можно фотометрировать очень слабосильные люминофоры.

Глава IV

СТРОЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ

§ 1. Растворители, активаторы и плавни

Большинство практически применяемых люминофоров является активируемыми системами. Очень часто простая система растворитель-активатор не отвечает практическим требованиям, и необходимо усложнение системы. Таким усложнением является введение в систему добавочных *вторичных растворителей*, что обычно изменяет характеристики люминофора, наиболее часто — цвет свечения. Частным случаем вторичного растворителя будет вещество, хотя и участвующее в создании люминесцирующего комплекса, но вводимое лишь с целью уменьшения гасящего трибоэффекта, — *мягчащий вторичный растворитель*. К нему предъявляется основное требование — не изменять ни интенсивности, ни цветности свечения.

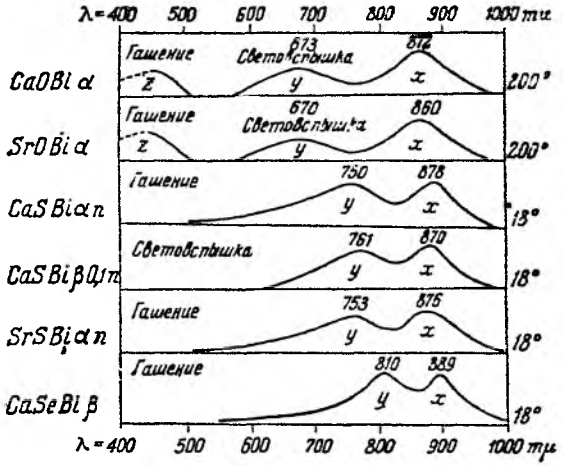


Рис. 14. Зависимость вынужденного затухания от состава растворителя по Мозеру.

На основе имеющегося экспериментального материала можно полагать, что увеличение молекулярного веса растворителя сдвигает свечение в сторону длинных волн. Для вторичных растворителей это правило тоже имеет место. Эти правила были проверены автором на многочисленных примерах. Аналогичные же зависимости были найдены Мозером [295] для вынужденного затухания. Эффект гашения увеличивается с увеличением молекулярного веса растворителя. Для световспышки имеет место обратное явление, но менее ярко выраженное (рис. 14).

Вторым компонентом люминесцирующей системы, равноценно влияющим на характеристики люминофоров, безусловно является

активатор (*люминоген*) [7]. По спектральным характеристикам все активаторы могут быть разбиты на две основные группы — *полосовые активаторы*, дающие спектр из довольно широких и размытых полос, и *линейчатые активаторы*, при которых спектр излучения люминофора состоит либо из отдельных групп линий (очень часто резких) или же из узких, разделенных полос. В предельном случае для полосовых активаторов может быть иногда найден почти непрерывный спектр в видимой части. Обычно же ширина полосы бывает порядка 100 — 150 mμ.

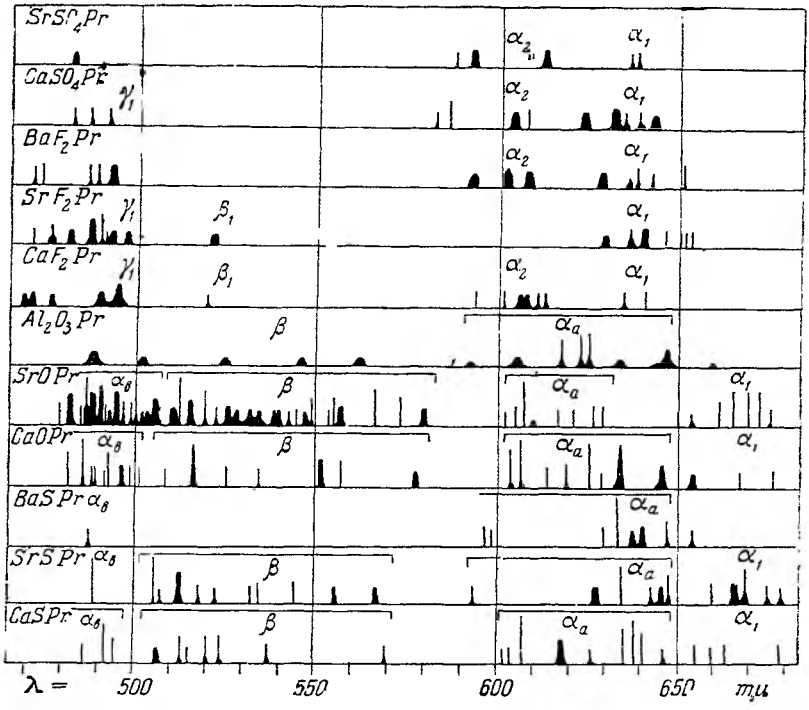


Рис. 15. Спектры катодолюминесценции празеодимовых люминофоров по Эверту.

Для линейчатых активаторов известны два принципиально различных случая: металлы редких земель и хром. Металлы редких земель дают узкие полосы шириной около 0,5 mμ. С понижением температуры линии у линейчатых активаторов становятся еще более узкими. Линии собраны в определенные группы, обладающие общими характеристиками. Эти группы можно рассматривать как своеобразно *разделенные полосы*, состоящие из нескольких *основных линий* или узких полос.

Более тщательное изучение редкоземельных активаторов и хрома привело Томашека и Дейчбейна к заключению, что спектры излучения люминофоров активированных редкими землями (рис. 15 и 16)

являются лишь несколько видоизмененными спектральными линиями этих металлов в ионном состоянии [435—437], поэтому цвет свечения таких люминофоров мало зависит от растворителя.

Однако между редкоземельными и хромовыми люминофорами имеется и принципиальное различие, заключающееся в том, что хромовые люминофоры имеют излучение резонансного характера, так как линии спектра излучения наблюдаются и в спектрах поглощения. Поглощение у хромовых люминофоров сосредоточено в отдельных линиях, в то время как у редкоземельных люминофоров определенной связи между поглощением и излучением не имеется и

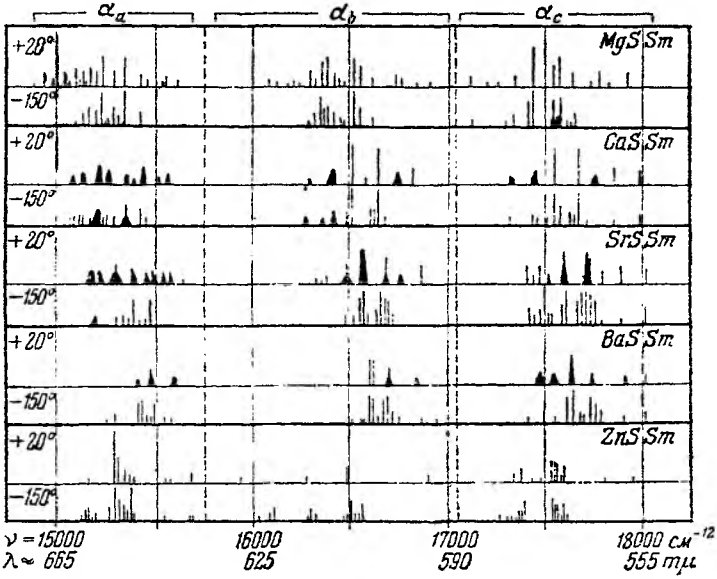


Рис. 16. Спектры фотолюминесценции самариевых люминофоров по Томашеку.

ширина полос возбуждения составляет около 50 mμ; поэтому фосфоресценция редкоземельных люминофоров родственна люминофорам Ленарда, для хромовых же она ближе к ураниловым солям. Это сходство подтверждается также и длительностью процессов излучения: редкоземельные люминофоры имеют длительность излучения порядка многих минут и гиперболический закон затухания [124], как у ZnS; хромовые — сотые и тысячные доли секунды и экспоненциальный закон затухания.

В отношении же полосовых активаторов изучение спектров фосфоресценции привело Шмидта и Томашека к развитию представлений о влиянии валентности активатора на спектральное распределение возбуждения [12]. Шмидт разбил известные ему активаторы по их полосам и абсолютным длинам волн на пять групп, а Томашек установил роль валентности активатора. При этом абсолютные длины волн внутри каждой группы относятся, как квадраты целых

чисел n:

$$V_n = \frac{1}{\lambda_n} = k\,\frac{1}{n^2}. \qquad (20)$$

По физическому значению n определяется как квантовое число (n-я квантовая орбита электрона) (табл. 2).

Таблица 2

Классификация активаторов по Шмидту

Группа	n	$k \cdot 10^{-15}$ для $\frac{RS}{RO}$	Полосы фосфоресценции	Абсолютные длины волн, mμ						Состав активатора
				D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	
I	6—8	$\frac{130}{103}$	Bi α, Mn β, Ni β	77	113	147	—	—	—	Me_2S_3
II	8—12	$\frac{248}{243}$	Mn α, Cu α, Zn α, Ni α, Ag β, Pb β, Bi β	78	99	121	146	174	—	MeS
III	9—13	$\frac{348,5}{293}$	Ag α, Pb α	70	96	104	124	147	—	Неизв.
IV	9—14	$\frac{318}{316}$	Cu β, Ni γ	78	93	113	136	160	184	Me_2S
V	6—8	$\frac{124}{—}$	Cu γ, Ag γ, Pb γ, Zn δ	87	—	118	—	154	—	Неизв.
Va	6—7	$\frac{108}{—}$		—	99	—	137	—	—	Неизв.

Для группы I Томашек считает активатор трехвалентным, для группы II — двухвалентным и для IV — одновалентным, но к прочим группам еще не найдено объяснения.

В одном и том же растворителе различные активаторы могут вызвать различный эффект. Весьма часто встречается случай, при котором одни активаторы дают длительный, а другие мгновенный или иной процесс. Обычно в таком случае активатор, вызывающий длительный процесс, называют *фосфорогеном*, активатор же, дающий мгновенный процесс или фосфоресценцию малой длительности,— *флуорогеном*. Зависимости активирующего действия и причины этого весьма мало изучены.

В очень многих случаях один и тот же активатор, будучи введенным в различные растворители, дает типичное для него излучение. Об этом уже упоминалось для хрома и редких земель. Это также имеет место и при активации солями уранила. Из полосовых активаторов эта особенность наиболее присуща марганцу и по данным Рандалла [337, 488а] наиболее четко выступает при низких температурах, что видно из табл. 3.

Таблица 3

Марганец как активатор свечения люминофоров по Рандаллу

Люминофор	t в °К	Полосы λ в mμ	Характеристики полос
$Zn_2SiO_4 \cdot Mn$	20	400—500	Довольно резкий континуум
		503.5	Резкая
		507	Слабая линия
		515.5	Резкая линия
		518	Довольно резкая линия
		532	» » »
		590—630	Резкая, интенсивная полоса
ZnS·Mn	20	**594**	Интенсивная узкая полоса
$ZnBeSiO_4 \cdot Mn$	85	400—500	Слабый континуум
		530	Довольно широкая полоса
		592	Резкая узкая полоса
$Cd_2SiO_4 \cdot Mn$	85	400—500	Довольно резкий континуум
		596	Довольно резкая узкая полоса
$CdClPO_4 \cdot Mn$	85	400—500	Континуум
		595	Интенсивная узкая полоса
$CdJ_2 \cdot Mn$	85	**590**	Широкий континуум с пиком
	300	**632.5**	Узкая полоса
Ag Cl·Mn	85	472,5	Резкая полоса
		621	Довольно резкая узкая полоса

Марганец характеризуется $\lambda_{max} \approx 600$ mμ. Отвечающая ему полоса обозначена жирным шрифтом.

Юльс [488ж], произведя теоретический анализ полос излучения ряда люминофоров с применением приемов, аналогичных приемам для определения полос излучения паров молекул, пришел к выводу, что многие полосы общи не только различным активаторам, но, больше того, и ряду растворителей. Так, в пределах ошибок наблюдений, такая общность полос имеется у CaO- и CaS-люминофоров, что наводит на мысль об общности их происхождения. Поэтому он полагает, что в излучении равноправно с активаторами принимает участие также и растворитель. Для случая CaO и CaS Юльс указывает на возможность участия в излучении CaI при переходах с метастабильных уровней.

Также мало изучена зависимость интенсивности и длительности свечения от концентрации активатора. Брюнингхаус [59], а затем Юльс [194] нашли *закон оптимума люминесценции*, выражаемый формулами:

по Брюнингхаусу

$$I = C^{-BC}; \qquad (21)$$

по Юльсу

$$I = A \cdot C \cdot e^{-nC}, \tag{22}$$

где I — интенсивность,
C — концентрация активатора,
B — константа абсорбции,
A — константа люминофора,
n — число атомов активатора в кристаллической группе.

Эти функции имеют максимумы соответственно

$$C_{\max} = \frac{1}{B} \tag{23}$$

и

$$C_{\max} = \frac{1}{n}. \tag{24}$$

Таким образом оптимум зависит от числа атомов растворителя, ассоциированных с каждым атомом активатора [1].

Вообще же, по Гиршу [84], мгновенный процесс преобладает при высоких концентрациях активатора. Также катодолюминесценция наблюдается при гораздо больших концентрациях активатора, чем люминесценция. Для катодолюминесценции оптимум содержания активатора очень часто равен 1%, в то время как для фотолюминесценции свечение фосфоров вполне заметно при 0,0001%.

Практическое значение имеют также вещества, активированные несколькими активаторами, т. е. системы с *полиактиватором*. Эти системы очень мало изучены. Можно лишь сказать, что общая сумма активаторов (*активаторная сумма*) для заданного оптимума условий не является средним арифметическим из составляющих. Свойства люминофора с полиактиватором тоже не всегда являются суммой свойств простых систем. Общие зависимости, управляющие активаторной суммой, следует считать еще невыясненными. Есть вероятность, что при полиактиваторных системах на свойства люминофоров уже начинают оказывать влияние явления самовозбуждения и самогашения, обычно в простых системах не столь значительные. Действительно из практики известны некоторые активаторы, у которых излучение совпадает с возбуждением основного ведущего активатора. Для них А. Е. Любанским был предложен термин *дразнящего активатора*. С другой стороны, хорошо известны также и *яды* фосфоресценции, активаторы, оказывающие гасящее действие, — *гасящие активаторы*.

Из всего сказанного является тем более понятным требование об идеальной *фосфоресценц-чистоте* материалов для растворителей и для технически применяемых люминофоров, ибо загрязнения могут исказить активаторную сумму и вызвать интенсивное самогашение.

Весьма многие люминофоры требуют для переведения в кристаллическое состояние высоких температур, неудобных в силу целого ряда причин (например, разложение вещества, реакции со стенками

[1] См. также Perrin C. r. **177**, 469 (1923).

сосуда и т. п.). В таких случаях совершенно необходимо в люминесцирующую систему вводить и третий компонент — *плавень-кристаллизатор*. В дальнейшем, после перехода в кристаллическое состояние, плавень не всегда необходим, и в некоторых случаях без ущерба для качеств препарата может быть отмыт. То, что роль плавня именно такова, было доказано Шлееде опытами по получению ZnS в кристаллическом люминесцентном состоянии плавлением в печи под давлением [371] без плавней.

Роль плавней заключается не только в облегчении кристаллизации, но еще и в усилении тех или иных полос лучеиспускания. Таким образом соответствующим подбором плавней можно добиться преобладания в спектре излучения той или иной полосы фосфоресценции.

Свойства систем с плавнями также еще недостаточно изучены. В основном все плавни могут быть разделены на две группы — соли кислородсодержащих кислот и галогениды. Несколько особняком стоят фториды, где можно предполагать наличие вторичных реакций, создающих усложненные системы со вторичными растворителями. Для одних люминофоров наиболее действенны кислородные соли, для других же, наоборот, галогениды. При этом для кислородных солей плавень характеризуется металлом (K, Na, Li), а для галогенидов, — наоборот, галоидом.

Люминофоры витроидального строения, легкоплавкие кристаллолюминофоры (например CaF_2) и кристаллолюминофоры Видемана в применении плавней обычно не нуждаются.

В общем применение плавней излишне или даже вредно в следующих случаях:

1) при плавких или спекающихся люминофорах,

2) при веществах с большой скоростью кристаллизации.

3) при вредности существования длительного процесса (например для катодолюминофоров с мгновенным процессом).

§ 2. Теория центров фосфоресценции

По вопросу о строении излучающего комплекса люминофора еще нет установившегося мнения. Для активируемых люминофоров наибольшим признанием, во всяком случае как рабочая гипотеза, пользуется в настоящее время так называемая *теория центров фосфоресценции*, в основном разработанная германской школой исследователей. Эта теория, несмотря на ее неполноту и значительное количество недостатков, достаточно приемлемо объясняет многие, но не все явления фосфоресценции. Согласно этой теории первые два компонента — растворитель и активатор — в соответствующих количественных соотношениях составляют люминесцирующий комплекс — *центр люминесценции* (особенно фосфоросценции). Однако в образовании центра фосфоресценции нельзя видеть ни химического соединения в его обычном нормальном понимании, ни даже какого-нибудь комплексного соединения, так как соотно-

шения компонентов, даже в пределе одной и той же люминесцирующей системы, не укладываются в надлежащие количественные рамки и не зависят от обычных показателей для химических соединений.

За наличие таких центров, прежде всего, говорят следующие соображения. Если бы все атомы фосфоресцирующего вещества можно было насытить световой энергией, то для этого потребовалось бы не такое относительно небольшое количество световой энергии, как это имеет место в действительности. Следовательно, излучающие комплексы в общей массе вещества не так часты и удалены довольно далеко друг от друга, почему и не мешают один другому, будучи разделены молекулами наполнителя. Но связи, соединяющие компоненты, являются настолько нестойкими, что зачастую достаточно весьма слабых посторонних воздействий, чтобы разрушить люминесцирующую систему. Поэтому многие люминофоры характеризуются наличием гасящего трибоэффекта.

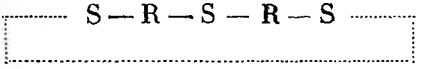
Уже при беглом поверхностном рассмотрении ряда активируемых фосфоресцирующих веществ замечается различие их внешнего состояния, предполагающее существование более глубоких отличий. Одни вещества люминесцируют, будучи предварительно переведены в кристаллическое состояние, другие же обладают свечением и в аморфном, стекловидном состоянии. Дальнейшее более тщательное рассмотрение убеждает в необходимости этого первоначального разделения излучающих комплексов по особенностям состояния *на кристаллоцентры* и *центры витроидальные* (для люминофоров со стекловидным строением). Не касаясь пока последних, перейдем сейчас к более детальному разбору теории строения кристаллоцентров.

Первоначальные воззрения Ленарда [12] разработаны для сульфидов щелочных земель как наиболее характерных представителей кристаллолюминофоров. Их можно описать в несколько новом виде.

Фосфоресцирующая система RS + Me составляет некоторый комплекс-центр, состоящий из большого количества атомов R и S, приходящихся на один атом металла активатора, т. е. эмпирически центр фосфоресценции может быть представлен формулой

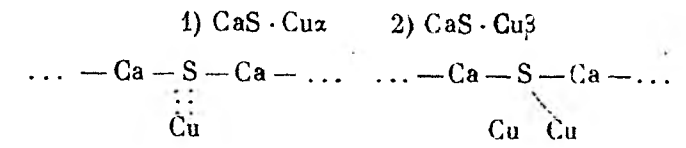
$$R_nS_n Me_m \quad (m < n),$$

где n — величина, большая единицы, увеличивающаяся пропорционально длительности свечения. Эти центры представляют собой замкнутые системы, у которых активатор присоединен за счет добавочных валентностей родового атома S:



Для различных полос излучения должен существовать свой особый вид связи, характеризующийся числом валентностей и приро-

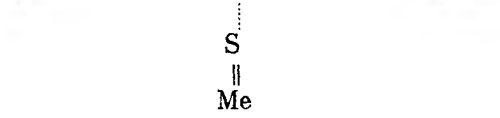
дой активатора. На примере CaS · Cu-люминофоров с длительным процессом Ленард приводит такие формулы для различных полос:



Существование фотоэффекта (внутреннего и внешнего) в кристаллолюминофорах с металлическим активатором и отсутствие его без активатора свидетельствуют о том, что выделение фотоэлектронов происходит из атомов активаторов. При этом весьма вероятно, что механизм фотоэффекта является чрезвычайно сложным. По Ленарду фотоэлектрон на своем пути освобождает еще и вторичные электроны. Если электроны покидают люминофор, то имеет место внешний фотоэффект, если же они остаются внутри, то внутренний, причем электропроводность люминофора повышается.

Процесс сводится к тому, что при возбуждении электрон активатора отделяется, но остается внутри центра, при излучении же он возвращается обратно. Чем больше n, т. е. чем больше центр, тем лучше активатор *энергоизолирован* и тем длительнее свечение.

Однако наличие фотоэффекта не вяжется с представлением Ленарда о том, что фотоэлектрон остаётся внутри центра, тем более, что подсчет числа квантов по сравнению с числом атомов активатора показывает, что на каждый атом последнего приходится несколько квантов [3]. А раз это так, то вследствие многократной ионизации должно быть несколько полос излучения. Хотя у многих люминофоров имеется несколько полос, однако известны люминофоры, излучающие только одну полосу. Затем при нескольких полосах их появление часто не стоит в связи со степенью возбуждения люминофора. И наконец, во многих случаях полосы возбуждения, выраженные в абсолютных длинах волн, тождественны для различных активаторов. Учитывая эти возражения, Томашек [19] дал формулу строения центра, в которой предусматривается вхождение активатора не в качестве самостоятельного металлического атома, а в виде молекулы соответствующего соединения, что лучше согласуется с фактами:



К тому же характер связи MeS с кольцом несколько иной (сера MeS связана с R).

Согласно этой теории отделение электрона происходит не от активатора, а от атома серы. В зависимости от числа побочных

валентностей, которыми активатор присоединен к сере, находится появление той или иной полосы. Но и эта схема не разрешает вопроса о связи фотоэффекта с возбуждением фосфоров.

В другом направлении работала школа Тиде и особенно Шенк [368], которому удалось получить весьма интересные результаты, согласовавшие теорию центров с химизмом процессов и в значительной степени устранявшие ее слабые стороны. Прежде всего Шенк, на основе ряда чисто химических положений, выдвинул представление о том, что активатор входит в центр не в виде металла или сульфида металла, а в виде комплексного соединения последнего с одной или несколькими молекулами растворителя, т. е.

$$m\,\mathrm{RS} \cdot n\mathrm{Me}_x\mathrm{S}_y.$$

Дальнейшие исследования Шенка над системами RS + Bi_2S_3 при низких концентрациях второго компонента позволили ему на основе определения химической стойкости систем получить окончательное подтверждение существования комплексов типа RBi_2S_4 и определить их теплоты образования. Пересчет максимумов главных полос фосфоресценции RS · Bi на молярные кванты в калориях дал разницу, равную различию теплот ионизации щелочноземельных металлов. Разности между отдельными элементами хорошо согласуются с теплотами образования активаторных комплексов. Из этого следует, что возвращение электронов в нормальное состояние приводит к образованию активаторного комплекса.

При действии света возможны два основных случая — либо отщепляется один электрон с образованием одноатомного катиона Me′, либо отщепляются два электрона с образованием обычного атома металла. Отсюда вероятно большое число реакций:

$$1)\ \mathrm{R}'' + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4)'' \rightleftarrows \mathrm{R}' + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4);$$

$$2)\ \mathrm{R}'' + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4)'' \rightleftarrows \mathrm{R} + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4);$$

$$3)\ \mathrm{R}' + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4)' \rightleftarrows \mathrm{R} + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4);$$

$$4)\ \mathrm{R}'' + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4)' \rightleftarrows \mathrm{R}' + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4);$$

$$5)\ \mathrm{R}' + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4)'' \rightleftarrows \mathrm{R} + (\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_4)'.$$

Этим различным возможностям отвечают неодинаковые уровни энергии, что дает возможность появляться многим полосам излучения и возбуждения. При возбуждении появляются либо одноатомные анионы $(Bi_2S_4)'$, либо свободные радикалы Bi_2S_4, которые достаточно устойчивы при имеющихся в люминофорах высоких разведениях активатора. По прекращении же облучения система возвращается в исходное положение, что сопровождается излучением. Отметим, что по Шмидту [382] CaS · Bi-излучение имеет до 13 полос.

Автор этой книги полагает, что, принимая подобного рода взгляды, можно объяснить совпадение абсолютных длин волн для различных активаторов наличием однотипного аниона у активатора, например:

Число атомов в комплексе			Процесс
катиона растворителя	катиона активатора	серы активатора	
R=1	Me=2	S=3	$RS+Me_2S_3 \rightleftarrows R(Me_2S_4)$
R=2	Me=1	S=1	$2RS+2MeS \rightleftarrows R_2(Me_2S_4)$
R=3	Me=2	S=1	$3RS+Me_2S \rightleftarrows R_3(Me_2S_4)$

Самые последние работы Шенка были, помимо висмута, распространены на Sb, Ag, Cu. Применяя для нахождения существования комплексов свой метод изучения равновесия в системе

$$MeS + H_2 \rightleftarrows Me + H_2S,$$

Шенк на основании данных об изменении отношения H_2S/H_2 пришел к заключению о существовании следующих комплексов:

$Ca(Sb_2S_4)$ $Sr(Sb_2S_4)$ $Ba(Sb_2S_4)$

$Ca_2(Sb_2S_5)$ $Sr_2(Sb_2S_5)$ $Ba_2(Sb_2S_5)$

$Sr(Bi_2S_4)$ $Ba(Bi_2S_4)$

$Ba(Ag_2S_2)$

$Ba_4(Ag_{18}S_{13}) = 4BaS \cdot 9Ag_2S$

Комплексов порядка $R_2(Bi_2S_5)$ не было обнаружено. Для Cu_2S, PbS, ZnS, FeS способность к восстановлению водородом не превышает такой же для щелочноземельных сульфидов, являющихся растворителями для этих систем, почему по методу Шенка обнаружить их не удается. По аналогии Cu_2S с Ag_2S можно предположить существование аналогичных комплексов, что было доказано Кнеппером косвенным путем.

Способность к образованию комплексов убывает в ряду $BaS > SrS > CaS$, что объясняется тем, что CaS обладает наибольшими электростатическими силами, и поэтому замена анионов серы в кристаллической решетке более затруднена.

Далее, Шенк производит пересчет для частот максимумов полос фосфоресценции и сопоставляет их с теплотой расщепления комплексов, найденной термодинамическим путем. Оказывается, что достаточно удовлетворительное приближение получается для Bi и значительно хуже для Sb и Cu. Это может быть объяснено наличием в последнем случае иного элементарного процесса, чем для Bi. а именно, отщеплением двух электронов вместо одного для Bi:

$$2Ca^{\cdot\cdot} + Sb_2S_5^{\prime\prime\prime\prime} \rightleftarrows 2Ca + Sb_2S_5$$

$$Sr^{\cdot\cdot} + Cu_2S_2^{\prime\prime} \rightleftarrows Sr + 2CuS,$$

$$2Ba^{\cdot\cdot} + 2Bi_2S_4^{\prime\prime} \rightleftarrows Ba + Ba^{\cdot\cdot} + (Bi_4S_8)^{\prime\prime}.$$

Таким образом процесс излучения есть переход от свободного щелочноземельного металла к сульфидам Sb_2S_5 или CuS внутри центра, к комплексной соли трехвалентной сурьмы или одновалентной меди. Сульфиды более высоких валентностей переходят при этом в более низковалентные, свободные металлы — в катионы.

При Bi-фосфорах разряд комплекса происходит лишь частично. Анион переходит из двухвалентного в одновалентный. Так как излучение Bi-фосфора достаточно коротковолновое, то, следовательно, наблюдается значительный скачок потенциала, что говорит за прочность сцепления электронов с образующимся анионом, т. е. за существование свободного радикала Bi_2S_4.

Однако Bi_2S_3 и Ag_2S образуют комплексы далеко не со всеми растворителями. Но и в этом случае вполне возможно существование радикала, а именно:

$$2(Ca^{\cdot\cdot} + S'' + Bi_2S_3) \underset{\text{излучение}}{\overset{\text{возбуждение}}{\rightleftharpoons}} Ca + 2(Bi_2S_4) + Ca^{\cdot\cdot}$$

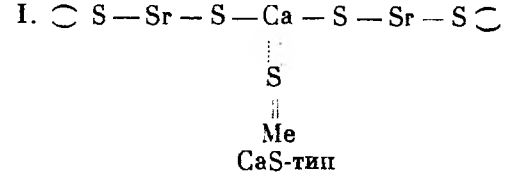
или

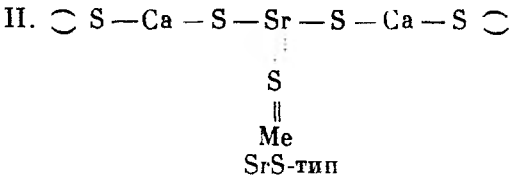
$$Sr^{\cdot\cdot} + S'' + Ag_2S \underset{\text{излучение}}{\overset{\text{возбуждение}}{\rightleftharpoons}} Sr + Ag_2S_2.$$

Несколько ранее А. Гюнц высказывал следующие соображения о строении центров фосфоресценции. Он считает, что люминофоры типа ленардовских (с применением плавней) должны быть выделены в специальную группу. При этом добавление плавней играет весьма важную роль, ибо в центр может входить анионная часть молекулы плавня. С другой стороны, активатор центра должен иметь большую склонность к образованию комплексных соединений. Такими же являются «переходные» металлы менделеевской таблицы (Cr, редкие земли, Cu) или тяжелые (Pb, Bi). Так, например, Cu имеет склонность образовывать ионы $CuCl_4''$ или $CuCl'_3$, которые, возможно, являются причиной появления α- и β-полос ZnS · Cu при употреблении в качестве плавня NaCl. В этом случае присутствие NaCl способствует образованию комплекса. Это же представление может быть перенесено и на окислы и другие соединения, в виде которых активатор вводится в центр. Например, для ZnS · CuNaCl можно предполагать наличие комплексов $CuOCl_2''$ для α-полосы и $CuOCl'$ для β-полосы, ибо окисления очень трудно избежать [7, 226]. На значительное влияние плавней указывает также Рандалл [488а]. Данные представления очень хорошо объясняют, например, тот факт, что при ZnS-люминофорах применение в качестве плавней солей кислородсодержащих кислот дает неблагоприятные результаты.

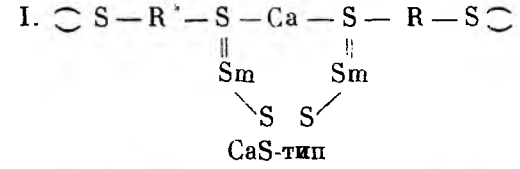
Практические требования к люминофорам большой длительности заставляют стремиться к максимальному увеличению центров, что неосуществимо нормальным путем. Остается либо как-то воздействовать на законы затухания люминофоров, либо пытаться увеличить размеры центров обходными путями. Наиболее просто устроены усложненные системы из одного и того же класса растворителей. Строение их изучалось Томашеком и Травничеком на люминофорах,

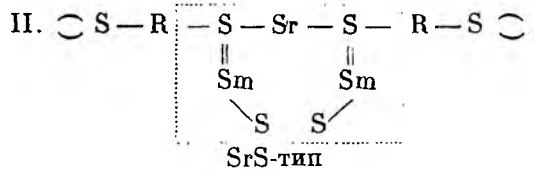
активированных самарием [432, 440]. Подобного рода смешанные центры, например, из CaS и SrS тоже ведут себя довольно своеобразно. В этих люминофорах, прежде всего, можно предполагать наличие двух предельных случаев смешанных моноцентров с CaS и SrS или, как говорит Томашек, центров CaS-типа и центров SrS-типа, представленных им так:





При интерпретации этих формул с точки зрения Шенка о комплексности активатора получаем несколько иные выражения для обоих типов, например при RS · Sm.





Дальнейшее изучение спектров выявило существование следующих типов (рис. 17):

I. CaS — чистый	Резкий линейчатый спектр с 4 основными довольно изолированными группами: *1*—6056 Å, *2*—6007 Å, *3*—5687 Å, *4*—5657Å
II. Тип *A* 6,5—18,8% SrS	Наиболее резок при 6,5% SrS. Линии *2* и *4* переходят в триплеты, *1*—сильно расширена, имеет два максимума

III. Тип *B* 27,5—80,7% SrS	Соответствует смешанному фосфору, наиболее выражен при 51,2% SrS. Группа *1* потеряла длинноволновый максимум, группа *2*—дублет, группа *3* осталась одиночной. группа *4*—дублет
IV. Тип *C* 87,5—94,5% SrS	Наиболее характерен при 87,5% SrS. Группа *1* разделяется на дублет и отдельную небольшую длинноволновую линию, группа *2*—квадруплет, группа *3*—как линия *1*, группа *4*—из пяти частей
V. SrS — чистый	Группы *1, 2, 3, 4* состоят из *3, 4, 5* отдельных резких линий.

Для этих трех типов Томашек дает такие формулы центров:

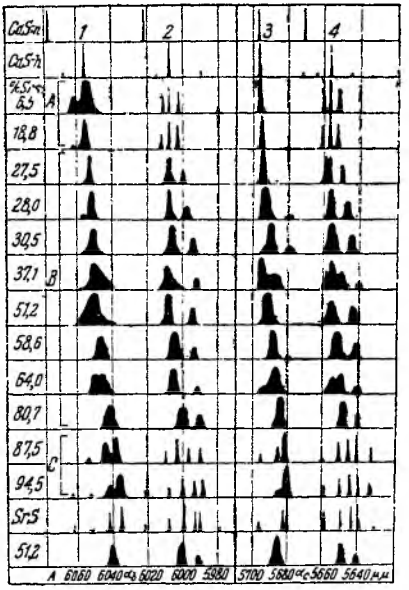


Рис. 17. Спектры CaSrS · Sm смешанных люминофоров по Томашеку.

I. $\frown$ Ca — S — Ca — S — Ca $\frown$
S
‖
Me

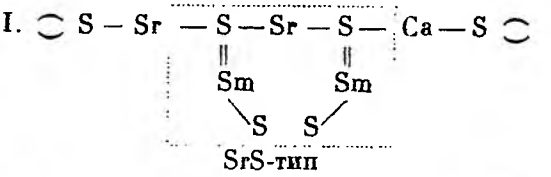
II. $\frown$ Ca — S — Ca — S — Sr $\frown$
S
‖
Me

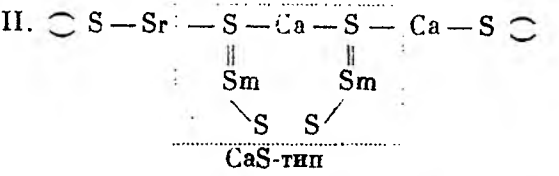
III. $\frown$ Sr — S — Ca — S — Sr $\frown$
S
‖
Me

Но вопрос, вероятно, обстоит несколько сложнее, что следует из приводимых далее фактов. Тип *A* появляется при малых концентрациях SrS, вводимого как вторичный растворитель. При этом вполне возможно возникновение некоторых деформаций в кристаллической решетке. Указания на это есть еще и в более старых работах Паули, нашедшего, что при малых концентрациях SrS получается особое, отличное излучение. Тогда центр типа *A* лучше всего, по мнению автора, может быть представлен такой формулой (для RS · Sm):

$\frown$ S — Ca — S — Sr — S — Ca — S $\frown$
‖ ‖
Sm Sm
S S

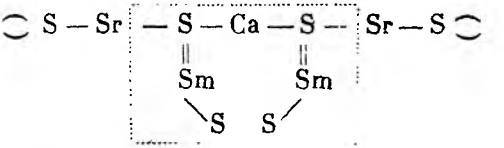
Центр типа *B* уже соответствует смешанной решетке растворителя и упрощенно выражается следующей формулой (для RS · Sm):



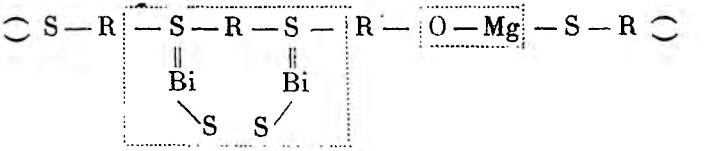


Левая формула соответствует максимуму при 37,1%, а правая — максимуму при 64,0%.

И, наконец, тип *C* относится к типу *A* так же, как относятся роли CaS и SrS в данном случае, т. е. здесь дополнительное деформирующее влияние оказывает не SrS, а наоборот, CaS, и строение центра должно соответствовать CaS-типу, т. е.



Иная картина наблюдается при введении в центр фосфоресценции мягчащего вторичного растворителя, в частности MgO. Последний характеризуется весьма незначительными сдвигами цвета свечения основного, первичного растворителя. Это говорит за то, что связь в данном случае должна быть такой, чтобы не получилось комбинаций MgS и RO, могущих оказывать сильное влияние на цвет свечения (что не происходит в действительности). Удовлетворяющее подобным условиям строение смешанного центра лучше всего выражается формулой



Что касается механизма гасящего трибоэффекта, то он может в случае применения MgO рассматриваться следующим образом. Поверхностный MgO-слой центра первым воспринимает удар, и происходит своеобразный «откол» элементарных кристалликов MgO из слоя. При этом в силу слабой связи MgO с основным центром последний практически не реагирует на давление, т. е. люминофор измельчается без потери своих световых характеристик [106, 108].

Из всех этих представлений вытекает наблюденный автором факт, что мягчащими могут быть не все вторичные растворители, а только лишь те, которые обладают аналогичной или сходной кристаллической решеткой. Поэтому уже BeO, кристаллизующийся в вюрцитном типе, дает худший эффект, а Al_2O_3 совсем не дает подобного эффекта, играя роль лишь наполнителя, т. е. снижая все показатели люминофора.

Второе решение задачи укрупнения центров может быть достигнуто путем увеличения их размеров за счет введения люминесцирующих комплексов иного порядка и состава.

В этом направлении работал автор, основываясь на следующих предположениях. Возможно предположить существование своеобразно укрупненного центра фосфоресценции, состоящего из одного основного ядра и присоединенных к нему нескольких побочных ядер, принадлежащих к другой кристаллической системе (псевдоморфоз). Для таких *полицентров* активатор должен оказывать деформирующее влияние на оба элементарные центра, а поэтому его месторасположение должно быть несколько смещено по сравнению с моноцентром. Таким образом полицентр представляется системой с большой деформацией решетки, своеобразно стянутой к месторасположению активаторов, которые, как и вообще в центрах, следует полагать входящими в виде соответствующих комплексов.

Примечательно, что, например, в сульфидах, изготовленных по методу Ленарда, имеющих около 20% чистого RS, введение некоторых фосфатов в количестве до 60% веса первоначального растворителя не снижает заметно светосуммы, т. е. в данном случае имеется менее 10% сульфида при остальной массе фосфата + сульфата, не светящегося самостоятельно в данных условиях. Эти факты косвенно подтверждают правильность гипотезы полицентров [108—109]. Поэтому можно полагать наличие у первичного растворителя некоторой способности при определенных условиях возбуждать эмиссию вторичного, совершенно аналогичного сенсибилизированию висмутом излучения самария в RS · SmBi-люминофорах Ротшильда [353]. В связи с этим нужно отметить наблюдение Румпфа и Травничека о том, что CaSrS · Sm · LiF, будучи прокален при 800—900° (активатор Sm), по данным рентгенограмм содержит фтор, связанный главным образом со Sr, меньше с Ca и лишь остаток с Li, т. е. получается сложный люминофор $CaS(CaSrF_2)Sm$ со смешанными кристаллами и преобладанием стронция [359]. См. также работу Ротшильда [355] о CaS + ZnS, CaS + CdS.

§ 3. Люминесценция и структура кристаллов

Последующим развитием ленардовских воззрений явилось применение к центрам фосфоресценции современных представлений о строении кристаллических веществ. Рентгенографические исследования некоторых люминофоров (ZnS, Zn_2SiO_4, $CaWO_4$, BN), произведенные Тиде и Шлееде, показали, что эти вещества получают способность люминесцировать лишь будучи переведенными в кри-

сталлическое состояние. Эти факты заставили Шлееде предложить следующую теорию значения кристаллических решеток в центрах фосфоресценции [371]. Способность к фосфоресценции имеется лишь в кристаллическом состоянии. Строение центра может быть наиболее просто представлено так, что некоторые атомы металла решетки заменены чужими, посторонними атомами активатора, что должно сопровождаться деформацией решетки. Для некоторых веществ эти деформации были обнаружены рентгенографически. В связи с этим может быть определена величина центра фосфоресценции. По Шенку, она проще всего выражается

$$n = \sqrt[3]{C_M}, \tag{25}$$

где n — число слоев решетки в каждом направлении,

C_M — молярная концентрация активатора.

Исследования Тиде и Людерса над Al_2O_3 показали, что чем больше разница в константах решетки между активатором и растворителем, тем более вероятно возникновение фосфоресценции. Это сопровождается также и изменениями в характере полос фосфоресценции, которые при этом расширяются. Далее, был установлен факт, что активатор, имеющий решетку родственную, но несколько отличающуюся по константам от решетки растворителя, при большом избытке последнего может быть заставлен «принужденно» кристаллизоваться в решетке растворителя, давая при этом флуорофор. Полосы люминесценции флуорофоров похожи одна на другую, что свидетельствует о более простом строении центров флуоресценции [415].

Особо благоприятные результаты дало применение кристаллохимических выводов Смекала [1] и Гольдшмидта [2]. Согласно взглядам Смекала решетка реального кристалла в отличие от идеального кристалла имеет пустые места, не заполненные атомами или молекулами, составляющими кристалл. В этих местах решетка ослаблена (*ослабленные места*, Lockerstelle) и поэтому более доступна посторонним воздействиям. Отсюда Тиде вывел следствие, что активатор должен садиться именно на эти ослабленные места [427]. А так как величина такого ослабленного места зависит от величины радиуса атома, составляющего решетку, то Тиде пришел к выводу, что только атомы металлов, имеющие радиус, равный или меньший радиуса типового атома, могут садиться на ослабленные места, т. е. быть активаторами. Существование таких ослабленных мест и проникновение в них активатора было доказано активацией при низких температурах путем непосредственного контакта слоев растворителя и активатора. При этом происходит диффузия атомов активатора в слой, содержащий растворитель.

Наблюдения, проводившиеся Тиде и Вайссом [427] над минимальными температурами, при которых активатор способен входить

---

[1] A. Smekall, Über den Aufbau der Realkristalle.

[2] V. M. Goldschmidt, B. 60, 1263 (1927). Для уяснения затрагиваемых вопросов можно рекомендовать также книгу Гольдшмидта «Кристаллохимия», изд. 1937 г.

в центр, показали, что такое действие для сульфидов проявляется уже немного выше 300° ($t \approx 330°$) и не меняется при изменении аниона растворителя. Эта температура значительно ниже температуры, указываемой Таммaном для начала кристаллизации ($t \approx 390° \pm \pm 10°$ для ZnS). Подобного рода факты имеют большое значение, тем более, что данные о вхождении вещества при более повышенной температуре говорят уже за то, что процесс образования центра происходит иначе. Так, с CdS температура образования центра повышается до 650°, что говорит за вхождение CdS не в виде активатора, а в качестве вторичного растворителя. Между прочим, подобную же роль играет и MnS, что подтверждает положение Тиде и воззрения Гольдшмидта о значении атомных радиусов. В этих случаях получаются смешанные кристаллы [1] [427].

Дальнейшие работы показали, о чем уже было сказано выше, что наиболее сильные активаторы имеют атомные радиусы меньшие, чем катионы растворителя [427]. В самое последнее время Риль [344] произвел для подтверждения этого положения опыты с применением радиоэлементов, являющихся индикаторами. В качестве таковых для ZnS были взяты ThB, отвечающий Pb, и ThC, отвечающий Bi, которые имеют атомные радиусы большие, чем ZnS. Оказалось, что эти активаторы могут быть отмыты водой без изменения первоначальной флуоресценции чистого ZnS. Что же касается случая с Mn, то о нем уже было сказано выше.

Риль также проверил работу Тиде о проникновении активатора Cu в решетку растворителя ZnS при температуре 500°. Если бы медь абсорбировалась по поверхности, то ее можно было бы отмыть 25%-ной HCl от светящего голубым светом чистого ZnS. При проверке оказалось, что каждое зернышко ZnS светилось после отмывки кислотой зеленым светом, присущим не чистому ZnS, а люминофору ZnS·Cu. Следовательно, факт проникновения атомов Cu в решетку ZnS действительно имеет место.

Однако базироваться только на одном кристаллическом строении недостаточно. Помимо этого следует учитывать также и самый механизм свечения, во многих случаях сильно различающийся. Примером может служить хром как активатор, вызывающий во многих растворителях фосфоресценцию весьма короткой длительности (10^{-3}—10^{-2} сек.). В этом случае люминесценция (типа фосфоресценции малой длительности) имеет вообще место лишь в случае изоморфности кристаллических решеток и растворителя и активатора. Поэтому надо считать, что хром входит в люминесцирующую систему в виде определенного соединения, т. е. активация производится молекулой хромового соединения. С другой стороны, хорошо известно, что спектры излучения хромовых люминофоров похожи друг на друга и обладают общими максимумами, т. е. излучателем является один и тот же хромовый комплекс. Это противоречие очень просто объясняется тем, что излучение хромовых люми-

[1] Подобный случай имеет место и при введении Pb в $CaWO_4$ и, особенно, в $SrWO_4$. См. у Гольдшмидта (loc. cit.).

нофоров представляет собой резонансную фосфоресценцию малой длительности, почему свечение может происходить лишь при условии изоморфности решеток, создающих условия для резонанса. При обычных же фосфорах, обладающих нормальным длительным процессом, эти положения, ясно, неприменимы, что подтверждает и правильность выделения длительного процесса в отдельный независимый процесс.

В подтверждение правила об изоморфности решеток для хромовых люминофоров Дейчбейн [184]приводит следующие факты. Активацию хромом следует прежде всего представлять в виде активации либо окислом Cr_2O_3, кристаллизующимся в тригональной системе, либо шпинелями общей формулы RCr_2O_4.

Если R = Mg, Zn, то система правильная, если R = Be, то ромбическая. αAl_2O_3, αGa_2O_3 кристаллизуются так же, как и Cr_2O_3, и дают люминофоры, γ-Al_2O_3, кристаллизующийся в правильной системе, не образует люминофоров. Затем $MgCr_2O_4$ и $ZnCr_2O_4$ активируют кристаллизующиеся в правильной системе шпинели $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, $TiMg_2O_4$, а ромбический $BeCr_2O_4$ таковые же $BeAl_2O_4$ и $BeGa_2O_4$. MgO, кристаллизующаяся, как и $MgCr_2O_4$, активируется, в то время как гексональные BeO и ZnO— нет. По отношению к Al_2O_3 Тиде и Людерс распространяли это правило и на изоморфные Te_2O_3, Ga_2O_3, Ti_2O_3, Rh_2O_3, V_2O_3. Интересным является тот факт, что достаточно ввести 12% BeO в Ga_2O_3, чтобы полностью уничтожить люминесценцию.

Вообще в случае совпадения кристаллических решеток более благородный активатор воспринимает на себя в первую очередь влияния, вызывающие снятие заряда с иона, т. е.

$$R^+ + X^- \rightarrow \text{освещение} \rightarrow R^\circ + X^\circ.$$

Следствием этого является возникновение свободных атомов без заряда. А так как по Гольдшмидту местные изменения величин частей решеток вызывают деформации всей решетки, то изменяются соотношения напряжений в окружности, изменяются радиусы ионов,— от снятия зарядов ион металла расширяется, а например, галоида сжимается. Эти деформации могут быть вызваны двояко; в одном случае активатор заранее вводится в систему и при соблюдении известных приемов производит нужные деформации решеток; во втором случае такое предварительное введение может и не требоваться — активатор может быть создан, так сказать, за счет внутренних ресурсов самой системы. При наличии достаточно мощного кванта света или высокоскоростной корпускулы зачастую происходят снятие заряда с иона решетки и превращение его в незаряженный атом. Такой атом будет являться для решетки чужеродным телом, т. е. будет активировать. Подобные случаи весьма многочисленны, особенно для галоидных люминофоров, например NaCl; освещая каменную соль лучами Рентгена, можно окрасить кристалл, что сопровождается созданием центра (*колорилюминесценция*).

В отличие от активированных извне центров такие центры нестойки к температуре и при нагревании разрушаются, что сопровождается термолюминесценцией. Сатойясу Иимори предложил их называть *временными центрами*, а обычные — *перманентными*, более удобны названия *стабильные* и *лабильные центры*. Лабильные центры представляют собой самые простые и самые нестойкие центры с фосфоресценцией малой длительности [242].

Дальнейшее развитие этих взглядов принадлежит Шлемеру [379]. Последний принимает наличие активирующего иона или группы либо окруженных кристаллической решеткой, либо входящих в центр подобно сольватам. В последнем случае активный ион играет роль растворенного вещества, а растворитель — обычного растворителя. Эти *люминесценц-сольваты*, образующиеся при плавлении или синтезе люминофоров, остаются стабильными при обыкновенной температуре и при быстром охлаждении.

Фромгерц и Меншика проводят аналогию с растворами тяжелых металлических солей в концентрированных растворах иных солей, где тоже имеют место деформирующие влияния тяжелого катиона на окружающие атомы, например галоидов, сопровождаемые одновременно ассоциацией в комплексы. Для галоидных люминофоров было приведено сравнение ультрафиолетовых спектров абсорбции с соответствующими комплексными солями в концентрированных растворах. Сдвиг спектров у люминофоров оказался большим, чем у растворов, отсюда вывод, что не свыше 2% тяжелого металла входит в кристаллическую решетку центра в оптически деятельной форме [203].

В последнее время Кутцельниг выдвигает теорию, что способностью к люминесценции (особенно к флуоресценции) обладают кристаллические вещества со *слоистыми решетками* (Schichtengitter) [268]. В качестве примеров таких веществ он приводит графитовую кислоту, силоксен и его производные, основные цинковые соли, нитрид бора. Далее, он указывает, что в широком смысле этого понятия слоистыми решетками обладают галогениды и гидроокиси двухвалентных металлов, а также некоторые сульфиды, селениды и теллуриды. В качестве подтверждения этому положению Кутцельниг приводит пример получения им флуоресцирующего иодистого кадмия, активированного марганцем или свинцом.

В связи с этим, совсем недавно Риль [344] выступил с дальнейшим развитием воззрений о значении строения реального кристалла для люминесцентных свойств. Эти воззрения основываются на данных Аминова и Брооме [1] о строении кристаллических решеток, близких к слоистым. Эти исследователи указывают, что в слоистых решетках (например типа ZnS) отдельные слои состоят только из однородных атомов (например, или из Zn, или только из S), которые расположены в плоскости слоя одинаково. Но по отношению к расположению слоев может представиться три случая (рис. 18)

[1] G. Aminoff, B. Broome. Z. Krist **80**, 355 (1931).

1. Нормальное расположение — каждый атом одного слоя расположен над атомом другого.

2 и 3. Расположение по треугольнику, когда слои сдвинуты один по отношению к другому.

В этих случаях, могущих различаться по геометрическому расположению, имеется слоистая пластинчатая структура кристалла, и некоторые атомы могут попадать не на свои места (*ошибочные места*, Fehlstellen). В таком случае Риль говорит, что активатор может садиться на эти ошибочные места. И даже более этого, основываясь на факте введения Кутцельнигом Mn в CdJ_2 прямо механическим путем, он утверждает, что активатор может входить в решетку без существенного нарушения ее. Очевидно, в этом случае проникновение активатора происходит по направлению минимальной прочности, что вообще подтверждается наличием *адсорбционных люминофоров*. Различные случаи активации представлены схематически

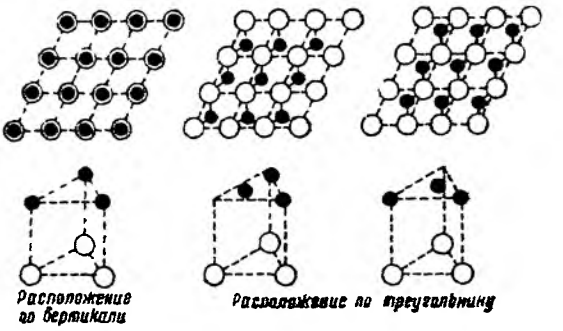


Рис. 18. Схема расположения ионов в кристалле в случае слоистой решетки.

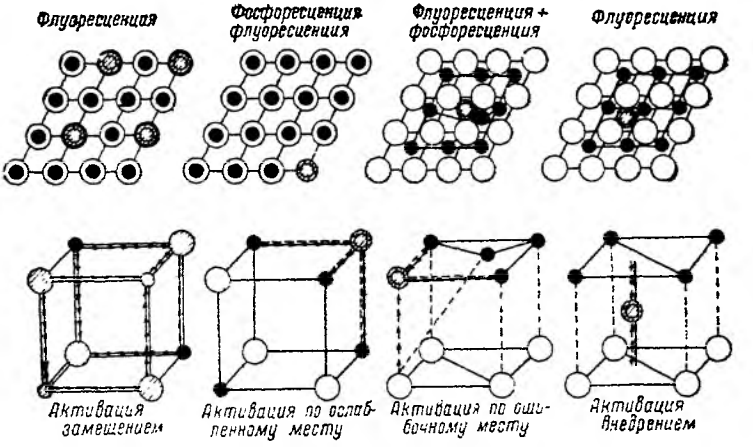


Рис. 19. Схема активации кристаллической решетки.

на рис. 19. Данные взгляды были подтверждены исследованием Грауэ и Риля при помощи эманационного метода [217].

§ 4. Люминесценция и стекловидная структура

Вопрос о природе фосфоресценции веществ в стекловидном (витроидальном) состоянии еще недостаточно ясен. Эта неясность в основном вызвана тем, что до сих пор еще нет определенной точки зрения на самоё природу стекловидного состояния твердого вещества. Наиболее близко подходящими к решению вопроса и согласующимися с экспериментальными данными являются представления Цахариазена и Варрена, которые мы считаем необходимым вкратце изложить здесь.

Цахариазен [1] выдвигает, прежде всего, положение, что характер связей между атомами в стекле того же порядка, что и для кристаллов, но образуемые атомами трехмерные решетки в отличие от кристаллических не периодичны и не имеют элементов симметрии. Поэтому каждый атом в стекле структурно различен . Так как энергия атомной решетки в первую очередь определяется расположением атомов кислорода вокруг атомов другого элемента, следует полагать, что имеют место сочленения тетраэдров. Кислородные тетраэдры соединены друг с другом своими углами, но в отличие от кристаллов, имеющих строго определенную, законченную ориентировку, в стеклах тетраэдры расположены при любом угловом соотношении друг к другу.

К вопросу о сцеплении элементарных полиэдров в витроидальных веществах можно подойти приближенно с несколько иной точки зрения, исходя из воззрений Штаудингера [2] и его школы на строение высокомолекулярных полимеризованных органических соединений как на цепи из молекул. При этом разница в физических свойствах связана, главным образом, с различной длиной цепей у отдельных продуктов. Во многих случаях цепи соединяются друг с другом за счет боковых ответвлений, причем образуются сетки — нечто аналогичное картине Цахариазена для оксидных стекол.

Соединение взглядов Цахариазена, Варрена и Штаудингера в применении к строению витроидальных люминофоров позволяет уже с известной долей вероятности сделать вывод о возможных конфигурациях центров фосфоресценции витроидальных систем [111, 112]. Витроидальный центр фосфоресценции в целом не представляет собой замкнутой системы, он должен быть построен цепеобразно, и если имеются элементы некоторой первичной симметрии (вернее, направленности), то они одномерного (цепи) или двухмерного (сетки) порядка. При этом в недостающих пространственных координатах этих элементов симметрии в обычном понятии (как у кристаллов) не имеется. Эти цепи и сетки могут иметь разнообразную длину и размеры. Как и у кристаллолюминофоров, длина цепи, или число ячеек в сети, способствует большей длительности — появ-

---

[1] W. Zachariasen, Am. Soc. 54, 384 (1932). См. также Randall, Rooksby, Cooper, Z. Krist. 75, 196 (1930); B. Warren, Z. Krist. 86, 349 (1930).

[2] H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. 1932, русский перевод 1935 г.; см. также у Гольдшмидта (loc. cit.).

лению фосфоресценции, но несколько отличной от аналогичного процесса у активируемых кристаллолюминофоров.

Выясним теперь вопрос о роли активатора в системе. У витроидальных люминофоров, где центры должны иметь цепеобразное строение, активаторами являются вещества циклические (ароматические производные борной кислоты и др.) или элементарный углерод в графитообразной модификации, т. е. соблюдается правило, что для фосфоресценции активатор должен иметь иное пространственное расположение, чем растворитель.

По вопросу о природе свечения неорганических стекол интересны взгляды Мориса Кюри [177]. На основе довольно убедительных экспериментов он доказывает, что истинным стеклам отвечает только мгновенный процесс. Фосфоресценция (т. е. длительный процесс) присуща лишь кристаллическому состоянию и обязана присутствию хотя бы небольших количеств кристаллов. Поэтому Морис Кюри высказывает положение, что истинные стекла не фосфоресцируют. В согласии с этим Ротшильд выдвигает положение, что при RS-люминофорах (т. е. фосфорах) истинный мгновенный процесс отсутствует [353]. Другие взгляды — см. [207].

Томашек [488к] в последнее время исследовал влияние кристал

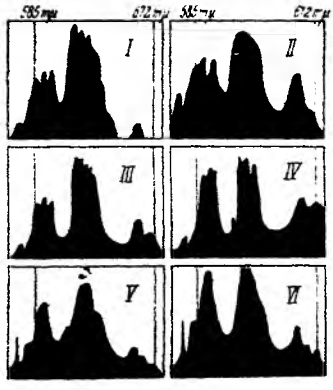


Рис. 20. Спектры Eu-люминофоров в различных стеклах по Томашеку:

I—силикатное стекло с 1% Eu_2O_3, *II*—борное стекло с 1% Eu_2O_3, *III* —фосфатное стекло с 1% Eu_2O_3, *IV*—BeF_2 · Eu—стекло с 1% Eu_2O_3, *V*—концентрированный раствор $Eu(NO_3)_3$, *VI*—разбавленный раствор $Eu(NO_3)_3$.

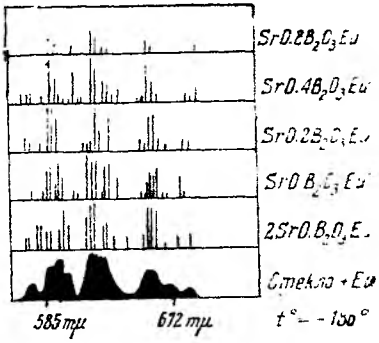


Рис. 21. Спектры Eu-стронций-боратных люминофоров по Томашеку.

лической и витроидальной структуры люминофоров, активированных редкими землями (Eu), на характер спектров излучения. Как уже было указано, редкие земли дают линейчатые спектры излучения, особенно резкие при низких температурах. Исследования Томашека показали, что в случае витроидального строения спектры излучения сильно размываются, — линии превращаются в полосы. Это явление настолько характерно, что Томашек предлагает использовать его для определения витроидального строения вещества (рис. 20 и 21).

Следует отметить, что подобного рода явление было наблюдаемо значительно раньше Никольсом и его школой [17, 308] на многочисленных примерах стекол, активированных ураниловыми солями. Сами же соли при низких температурах дают почти линейчатый спектр.

§ 5. Безактиваторные люминофоры

Наконец, совершенно обособленным классом являются безактиваторные люминофоры. Свечение их обусловлено не наличием активирующих примесей, а самим строением молекул. Подобного рода веществ известно много, особенно органических.

Из неорганических веществ следует отметить ураниловые и платино-синеродистые соли, а также редкие земли.

Безактиваторные люминофоры в отличие от люминофоров типа Ленарда зависят от температуры более однозначно, а именно, с понижением температуры интенсивность свечения обычно возрастает.

Весьма характерной особенностью безактиваторных люминофоров следует считать отсутствие фотоэффекта. Это говорит за то, что электроны остаются внутри молекулы и возбуждение ограничивается лишь переходом на ближайшие орбиты. В таком случае излучателем следует признать уже не сложный центр, а самоё молекулу вещества. Поэтому к анализу свечения подобного рода люминофоров можно до известной степени прилагать те же приемы, что и к свечению молекул в газообразном состоянии.

По Ван-Геелю, излучение ураниловых солей происходит путем комбинирования энергии электронного перехода с энергией колебания ураниловой группы, которая распадается на две части колебания отдельных атомов в группе и колебания всего радикала уранила по отношению к кристаллической решетке [232]. Поэтому спектральные формулы абсорбции и излучения имеют вид, сходный с формулами для спектральных серий излучения молекул.

Глава V

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Катодолюминесценция

Возбуждение катодными лучами особенно применимо в тех случаях, когда для возбуждения светом требуются очень короткие волны (ультрафиолетовый процесс).

Многие вещества, не люминесцирующие под действием света, хорошо возбуждаются катодными лучами. С другой стороны, если исключить оксидные фосфоры, плохо возбуждающиеся светом, можно утверждать, что катодные лучи не возбуждают полную светосумму у фотолюминофоров (фосфоров). Это указывает на наличие тушащего действия катодных лучей.

В отношении катодолюминесценции вполне приложимо правило, что возбуждаются только лишь те полосы, которые могут возбуждаться светом. Однако отношение полос друг к другу иное, чем при фотолюминесценции. Было найдено, что холодные полосы (β,γ) возбуждаются лучше, чем главные или горячие. Отсюда люминофоры, не имеющие холодных полос, обычно не дают достаточной интенсивности свечения (рис. 22—23).

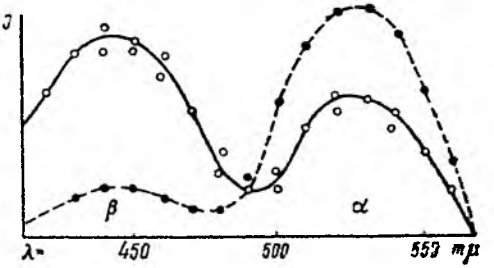


Рис. 22. Катодолюминесценция и фотолюминесценция CaS · Cu по Эрнсту. Сплошная кривая — катодолюминесценция, пунктирная — фотолюминесценция.

Положение максимумов полос излучения при катодолюминесценции по наблюдениям Штадлера [399] и Танака [406] в большинстве случаев очень мало отличается от положения при фотолюминесценции (разница порядка 5—20 mμ). Цвет свечения зависит не только от природы активаторов, но также и от растворителя. В пределах одной и той же группы периодической системы цвет свечения и максимум излучения с уменьшением молекулярного веса растворителя, за редкими исключениями, сдвигаются в сторону длинных волн, что было проверено Брюнингхаусом [159] на ряде Mn-люминофоров (табл. 4).

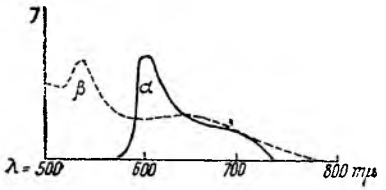


Рис. 23. Катодолюминесценция и фотолюминесценция BaS · Cu по Лоэсу: сплошная кривая — фотолюминесценция, пунктир — катодолюминесценция.

Вопросом о структуре полос излучения при катодолюминесценции занимался Танака, исследовавший [406] твердые растворы с 42 активаторами при напряжении в 4000 V. Каждая полоса по данным Танака фактически состоит из одной или нескольких серий линий и полос, которые могут частично перекрывать друг друга, аналогично полосам молекул, излучающих в парах. Каждый активатор дает в большинстве случаев две такие серии, иногда четыре, реже три.

Интервалы между частотами каждой серии характерны для данного активатора и уменьшаются с увеличением атомного веса (рис. 24 25). Числа интервалов не зависят от природы растворителя, но зато относительная интенсивность различных полос может в этом случае изменяться от одного растворителя к другому. Это отзывается на цвете свечения, и практически все-таки приходится очень сильно считаться с природой растворителя.

Из исследованных Танака 42 активаторов для $CaCO_3$ наиболее сильную катодолюминесценцию дают Ga, Pr, Sm, Dy, Er, Mn; для

CaF_2 — Sn, Sm, Dy, Er; для SrS — Pr, Sm, Er; для $CaSO_4$ и $Ca_3(PO_4)_2$ — Mn. Последний также и для $MgSO_4$. Наиболее яркую люминесценцию Танака нашел у $Ca_3(PO_4)_2$·Mn. Подобного же рода

Таблица 4

Зависимость катодолюминесценции от растворителя по Брюнингхаусу (активатор — Mn)

Группа периодической системы	Растворитель	Молекулярный вес	λ_{max} в mμ	Цвет свечения
III	CaB_2O_4	122	422	Розовато-зеленый
	$CaAl_2O_4$	158	432	Розовато-лиловый
IV	$CaCO_3$	100	623	Красный
	$CaSiO_3$	116	556	Зеленовато-желтый
	$CaZrO_3$	179	517	Голубоватый
V	$Ca_3(PO_4)_2$	310	633	Красный
	$Ca_3(AsO_4)_2$	398	571	Желтый
VIa	CaO	56	607	Красно-оранжевый
	CaS	72	589	Желто-оранжевый
	CaSe	119	576	Зеленовато-желтый
VIб	$CaSO_4$	136	493	Бирюзовый
	$CaMoO_4$	200	465	Зеленоватый
	$CaWO_4$	288	448	Лиловато-голубой

исследованиями с Cu занимался Фишер[199], а с редкими землями в CaO — Фагерберг [197]. Данные последнего немного отличаются от данных Танака.

По сравнению с фосфоресценцией верхний предел содержания активатора в случае катодолюминесценции лежит гораздо выше, чем у фотолюминофоров (фосфоров). Весьма часто таким оптимумом является 1% активатора, но во многих случаях удается проследить свечение даже до 25—30%. По наблюдениям Брюнингхауса [159] в основном оптимум зависит лишь от природы активатора; так, для целого ряда растворителей с одним и тем же катионом — CaO, CaS, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ им был найден один и тот же оптимум содержания марганца, равный 1/254 ($\sim$ 0,5%).

Стеклообразные органолюминофоры ввиду иного строения центров не возбуждаются катодными лучами. Из органических веществ довольно яркой катодолюминесценцией обладает пентадецилпаратолилкетон, и значительно слабее — некоторые углеводороды. Обычные флуорофоры (красители, хинин и т. п.) не светят от катодных лучей. Зато люминесценцией по данным Фегарда [462] обладают твердые газы при очень низких температурах — азот, аргон.

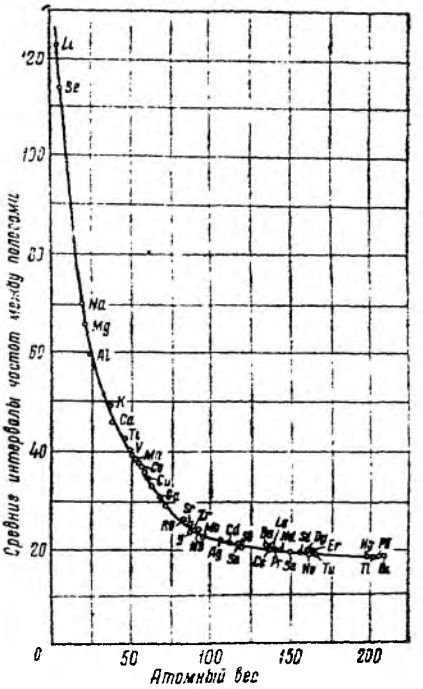


Рис. 24. Зависимость средних интервалов частот между полосами катодолюминесценции от атомного веса активатора по Танака.

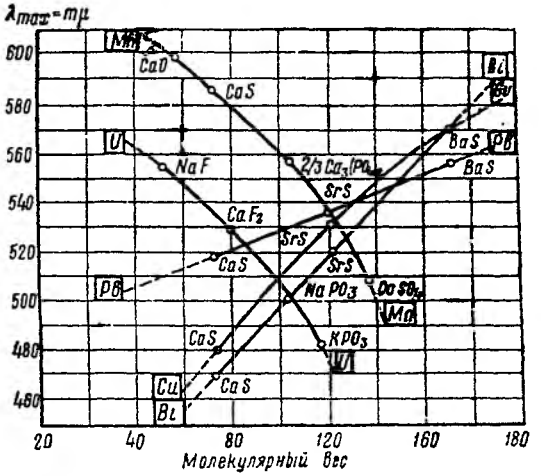


Рис. 25. Зависимость максимумов эмиссии катодолюминофоров от активатора и молекулярного веса растворителя по Танака и Никольсу-Слаттери.

В общем можно сказать, что при катодолюминесценции возбуж даются лишь люминофоры, обладающие либо длительным, либо уль трафиолетовым процессом, либо фосфоресценцией малой длитель ности.

Интенсивность же свечения катодолюминофоров зависит и о свойств самого электронного потока, а именно:

1) скорости электронов,
2) плотности электронного потока,
3) проникновения электронов в вещество.

Зависимость интенсивности свечения от скорости электронов дл средних скоростей выражается формулой, данной Ленардом [12

$$B = AN(U - U_0), \tag{26}$$

где B — яркость свечения в стильбах,
A — константа люминофора,
N — плотность электронного потока в А/$см^2$,
U — скорость электронов в электрон-вольтах,
U_0 — потенциал люминесценции (потенциал порога).

Под *потенциалом люминесценции* подразумевают то минимальное напряжение, при котрром начинается люминесценция.

К сожалению, измерения этого потенциала, несмотря на его практическую важность, немногочисленны и противоречивы. По Арденне этот потенциал непостоянен и может быть изменен путем замены способа нанесения люминофора. Так, в очень многих случаях высокий потенциал люминесценции вызывается растворимым стеклом, обычно служащим для нанесения люминофора, а не самим веществом [56].

Действительно, как известно, при люминесценции в разреженном газе, происходящей под влиянием катодных лучей, скорость которых определяется разностью потенциалов, минимальное значение U_0 необходимое для возбуждения свечения спектральной линии с частотой ν, определяется уравнением

$$eU_0 = E_1 - E_k = h\nu, \tag{27}$$

где e — заряд электрона,
E_1, E_k — энергетические уровни,
h — постоянная Планка.

Подсчет показывает, что для этого необходим потенциал порядка нескольких вольт, однако, практически, он равен сотням и даже тысячам вольт. Следовательно, можно предположить, что такие высокие величины не имеют ничего общего с истинным механизмом катодолюминесценции и связаны, вероятно, с образованием сильных замедляющих электрических полей на поверхности вещества.

Формула, предложенная Ленардом, при более тщательной проверке оказалась приложимой лишь в относительно узких пределах напряжений.

Ноттингам предлагает следующую формулу (314)

$$\frac{I}{i} = A(U - U_0)^n, \tag{28}$$

где I — сила света,
i — сила тока,
A — константа,
U — энергия электронов в вольтах,
U_0 — так называемый «мертвый вольтаж» (dead voltage),
n — константа, зависящая от рода люминофора.

Мертвый вольтаж большей частью равен нулю. Для исследованных им катодолюминофоров Ноттингам дает такую таблицу:

Таблица 5

Характеристика люминофоров по Ноттингаму

Люминофор	Плотность тока в $\mu A/см^2$	n	Предельный вольтаж	Сопротивление $n \cdot 10^{14}\ \Omega$
$Zn_2\ SiO_4 \cdot Mn$	10	2	6500	1.8
$Zn\ CdS \cdot Ag$	10	Различный	$> 10\,000$	1.8
$Ca\ WO_4$	30	2	5000	0,194
$Zn\ S \cdot Ag$	200	2,8	$> 10\,000$	2.1—1,9

Сопротивление дано для комнатной температуры, без воздействия катодных лучей.

Мартин и Хедрик [289] предлагают для световой производительности (light output) при напряжении от 500 до 10 000 V следующее выражение:

$$I = Af(i)U^n,$$

где A — константа,
i — плотность тока,
U — потенциал (скорость электронов) в киловольтах,
n — показатель, зависящий от природы катодолюминофора.

Так, для силикатов $n < 2$, для сульфидов $n = 2$, для вольфраматов $n > 2$. Функция же от плотности тока сложна, имеет много констант, зависящих от вещества экрана, почему здесь приведена не будет. Зависимость световой отдачи некоторых катодолюминофоров от напряжения на катоде по их измерениям приведена на рис. 26. Для малых скоростей электронов (200—800 V) по данным Брауна [158] приложима несколько более простая формула

$$B = k \cdot iU^2, \qquad (29)$$

где B — яркость в стильбах,
i — сила тока в амперах,
U — скорость в электрон-вольтах,
k — константа люминофора.

Для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$

$$k = 4{,}94 \cdot 10^{-4}.$$

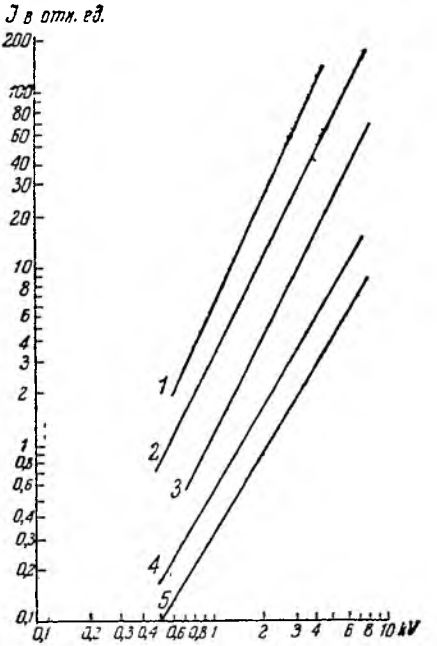


Рис. 26. Зависимость световой отдачи некоторых катодолюминофоров от напряжения на катоде по Мартину и Хедрику:

1 — $CaWO_4$, *2* — ZnSAg, *3* — ZnCdS · Ag желт., *4* — $ZnBeSiO_4$ · Mn, *5* — Zn_2SiO_4 · Mn.

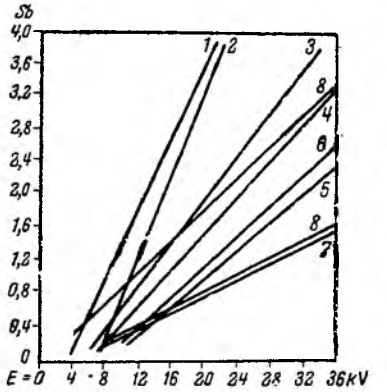


Рис. 27. Зависимость яркости катодолюминесценции от напряжения по Шнабелю:

1—ZnS Ag, *2*— ZnS · Cu, *3*—ZnCdS · Cu, *4* — ZnSCs, *5* — ZnS · Cd, *6* — Zn_2SiO_4 · Mn, *7* — $MgWO_4$, *8* — $CaWO_4$ (два образца).

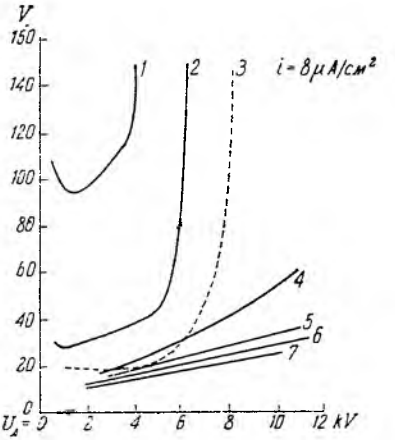


Рис. 28. Зависимость потенциала экрана от анодного потенциала по Мартину и Хедрику:

1 — $CaWO_4$, *2* — ZnS · Ag, *3* — ZnCdS · Ag, *4* — Zn_2SiO_4 · Mn+MgO, *5* — $ZnBeSiO_4$ · Mn, *6*—$ZnBeSiO_4$ · Mn + BaO, *7*—$ZnBeSiO_4$ · Mn+ + ThO_2 + SiO_2.

Отступления начинаются также и при более высоких напряжениях. Если в интервале 5—100 kV зависимость еще продолжает оставаться почти прямолинейной, то около 100 kV наступает насыщение. Поэтому можно говорить о присущем каждому люминофору *критическом потенциале насыщения*. Это хорошо видно из результатов, полученных для ряда люминофоров Шнабелем [387], который нашел линейное возрастание яркости свечения в интервале 4—36 kV (фиг. 27).

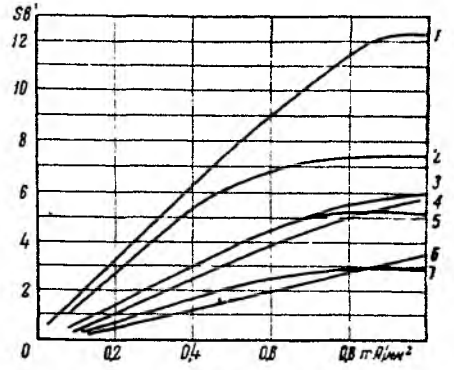


Рис. 29. Зависимость яркости катодолюминесценции от плотности тока по Шнабелю:

1—ZnS · Ag; *2*—ZnS · Cu; *3*—Zn_2SiO_4 · Cu; *4*—$CaWO_4$; *5* — ZnCdS · Cu; *6* — $CaWO_4$, *7* — $MgWO_4$.

Мартин и Хедрик [289] также нашли некоторую зависимость потенциала экрана по отношению к анодному потенциалу, что видно из рис. 28.

Аналогично критическому потенциалу насыщения существует также *критический ток насыщения*, тоже характерный для каждого люминофора. Произведенные Шнабелем исследования (рис. 29) показали, что до достижения этой величины соблюдается линейность функции, и приблизительно около 100 mA/*см*² кривые для всех люминофоров становятся параллельными оси абсцисс. Следовательно, по достижении критического тока насыщения яркость перестает увеличиваться.

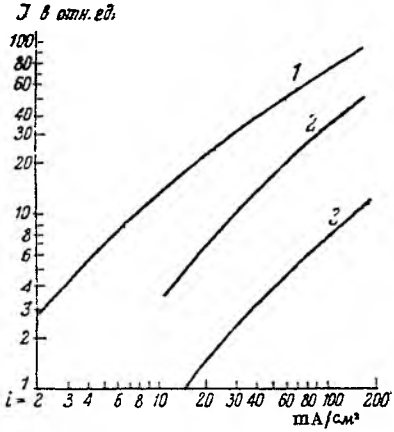


Рис. 30. Зависимость световой отдачи некоторых катодолюминофоров от плотности тока при потенциале анода 2000 V по Мартину и Хедрику:

1 — $ZnBeSiO_4$ · Mn, *2* — ZnS · Ag, *3* — $CaWO_4$.

Мартин и Хедрик указывают несколько иную зависимость для ряда катодолюминофоров (рис. 30). По их данным для 2000 V анодного потенциала потенциал насыщения лежит значительно выше 200 mA/*см*².

Явления насыщения, как и потенциал люминесценции, не являются все-таки характерными для люминофоров, а зависят от образования на их поверхности сильно замедляющих электрических полей. Этот процесс, видимо, вызывается остаточными электронами на поверхности, появляющимися благодаря плохой

проводимости люминофора и стеклянной подложки, а также малому отводу вторичных электронов. Шерер и Рюбзаат [220], исследуя катодолюминесценцию сульфида цинка, нашли, что световая отдача на металлической подложке выше, чем на стеклянной, и достигает оптимального значения при малых напряжениях и малых силах тока.

Следует также отметить, что при изменении плотности тока может измениться и спектральное распределение излучения. Это происходит вследствие различной способности к возбуждению полос длительного и мгновенного процессов и особенно хорошо видно на рис. 31 по данным Арденне [42]. Полоса длительного процесса имеет $t \approx 0{,}1$ сек. и $\lambda = 540\ m\mu$, полоса же мгновенного процесса $t < 3 \cdot 10^{-6}$ сек., $\lambda = 480\ m\mu$, поэтому цвет свечения от желтого переходит в зеленый и синий.

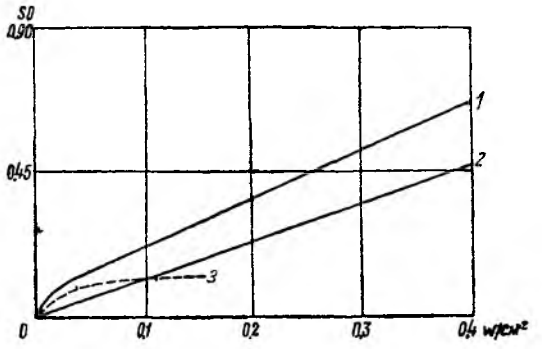


Рис. 31. Зависимость яркости катодолюминесценции ZnS · Cu от мощности и характера процесса излучения по Арденне:

1—мгновенный и длительный процессы, *2* — мгновенный процесс, *3* — длительный процесс.

Следующим фактором, влияющим на интенсивность катодолюминесценции, является глубина проникновения электронов в вещество. Из непосредственных наблюдений известно [213], что при 35 kV катодные лучи проникают в CaS · Cu на глубину 0,04 *мм*. Для 1000 V найдена глубина проникновения порядка тысячных долей миллиметра. Для $Zn_2SiO_2 \cdot Mn$ с величиной частиц 1 μ оптимальная толщина слоя 1,66 μ (0,7 *мг/см*^{2}) при 10 kV и 100 μA [155]. Глубина проникновения может быть высчитана математически. Не приводя формулы Ленарда, как уже устаревшей (желающие могут ознакомиться с ней в книге С. Катаева [437]), укажем новую формулу, данную Бете [1]

$$\frac{U_0^4 - U^4}{d} = \frac{14\pi e^4 NB}{m^2}, \qquad (30)$$

где U_0 — начальная скорость электронов,
U — конечная скорость,
d — глубина проникновения,
e — заряд электрона,
m — его масса,
N — число атомов в единице объема,
B — экспериментально находимая константа.

[1] H. Bethe, Ann. Phys. 5, 325 (1930).

Леверенц [278] изменил эту формулу, приложив ее к случаю катодолюминесцирующих экранов:

$$p = c \frac{U^2 \cdot M}{k \cdot \sigma \cdot n}, \qquad (31)$$

где c — константа, равная $6{,}48 \cdot 10^{-12}$,
U — скорость электронов в электрон-вольтах,
M — молекулярный вес растворителя,
n — число атомов в молекуле,
k — константа люминофора,
σ — плотность нанесения люминофора в $г/см^2$.

Данная формула приложима для напряжений 1000—30 000 V. Для изученных им веществ Леверенц дает следующие цифры (табл. 6):

Таблица 6

Значения характеристик проникновения электронов в люминофоры по Леверенцу

Константы	Растворитель				
	Be_2SiO_4	Zn_2SiO_4	ZnS	CdS	$CaWO_4$
σ	2,98	4,218	4,09	4,82	6,06
k	12,66	19,70	27.2	29,95	20,87
$p \cdot 10^{-12}$ V $см^2$	2,68	2,5	2,83	3,24	2,46

О глубине же проникновения, выражаемой в микронах, для разных люминофоров и разных напряжений можно судить из следующей таблицы (табл. 7) [20]:

Таблица 7

Глубина проникновения электронов в люминофоры по Рупп

Напряжение kV	Глубина проникновения, μ			
	Zn_2SiO_4	ZnS	CdS	$CaWO_4$
1	0,025	0,0283	0,0324	0,0246
2	0,10	0,113	0,13	0,0984
4	0,40	0,45	0,52	0,394
6	0,90	1,02	1,17	0,885
8	1,60	1,81	2,08	1,58
10	2,50	2,83	3,24	2,46
20	10,0	11,32	12,96	9,84
30	22,5	25,4	29,2	22,2
50	65,5	71,0	81	61,5
100	250	283	324	246

Для определения выхода света катодолюминесценции Эрнст [192] вводит понятие о *частном коэфициенте экономичности* Q или Q_e,

выражаемом отношениями:

$$Q_v = \frac{I}{N \cdot V} \tag{32}$$

или

$$Q = \frac{Q_v}{U} = \frac{I}{N}, \tag{33}$$

где I — интенсивность свечения,
N — плотность электронного потока,
U — скорость электронов в электрон-вольтах.

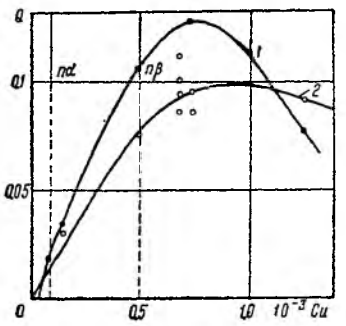


Рис. 32. Зависимость частного коэфициента экономичности от содержания активатора для CaS · Cu по Эрнсту:

1 — CaS · Cu β, *2* — CaS · Cu α.

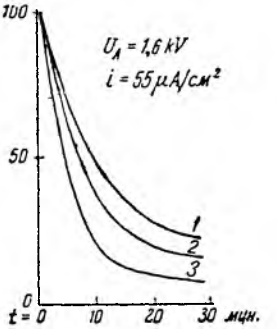


Рис. 33. Уставание катодолюминесценции некоторых люминофоров по Гротеру:

1 — ZnS · Ag, *2* — $CaWO_4$, *3* — Zn_2SiO_4 · Mn.

Таким образом Q до некоторой степени является мерой отдачи люминофора и для полос фосфоресценции зависит от содержания активатора.

Эти данные для CaS · Cu приведены на рис. 32. α-Полоса имеет оптимум активатора при более высоком содержании его, чем при возбуждении светом, поэтому у люминофоров с преобладанием α-полос практически необходимы для получения надлежащего эффекта значительно большие и не совпадающие количества активатора. При продолжительном действии катодных лучей происходит побурение люминофоров (люминофор «устает»), ибо одновременно с возбуждением при катодолюминесценции также наблюдается и гашение свечения катодными лучами. Гротер [219] исследовал уставание катодолюминесценции при достаточно длительном воздействии катодных лучей. Его данные для ряда люминофоров приведены на рис. 33, более же подробно излагаются при описании отдельных люминофоров.

Веш исследовал гасящий трибоэффект от действия катодных лучей для карбонатных и оксидных люминофоров. Он оказался независящим от металла-активатора, но зависящим от растворителя [470].

Введение тех или иных плавней оказывает весьма существенное влияние. Так, гасящий трибоэффект отчетливо наблюдается при

хлоридах, бромидах и иодидах, а также при некоторых фторидах и увеличивается с увеличением атомного веса галоида. При сульфатах боратах, фосфатах и CaF_2 трибоэффект не наблюдается. Эти данные очень близки к позднейшим данным Ротшильда о фототропичности сульфидов [354].

Остается сказать несколько слов о длительности послесвечения при катодолюминесценции. Для большинства люминофоров, могущих одновременно возбуждаться и светом и катодными лучами, в последнем случае длительность свечения значительно меньше. Это происходит потому, что электроны в основном возбуждают мгновенный и ультрафиолетовый процессы. Однако встречаются и исключения, так $CaCO_3Mn$, дающий при оптическом возбуждении фосфороскопическую длительность, при возбуждении катодными лучами светится в течение многих секунд и даже минут. Однако при этом закон затухания не изменяется и кривые затухания имеют тот же порядок, что и при фотолюминесценции [66, 67].

В заключение отметим, что особенно сильное возбуждение происходит при так называемой *тесла-люминесценции*[1]. Для этого люминофор помещается в стеклянную колбу, в которой создается вакуум, необходимый для катодных лучей. При помощи трансформатора Тесла производят безэлектродный кольцевой разряд. При этом возбуждаются очень многие органолюминофоры, не светящие от катодных лучей. При тесла-люминесценции источником возбуждения служат кроме электронов, еще ультрафиолетовые лучи с малой длиной волны и также атомы [20]. Жировым наблюдалась интенсивная люминесценция таких веществ, как $BaPt(CN)_4$, $UO_2F_2 \cdot 4\ NH_4F$, под действием тихого разряда в воздухе.

§ 2. Рентгенолюминесценция

Люминесценция от рентгеновых и γ-лучей в основном может быть сведена к катодному процессу. Возбуждение ZnS и CaS производится не действием излучения, а фотоэлектронами, первичными (освобождаемыми при поглощении кванта лучей Рентгена) или вторичными (выбрасываемыми при ударе быстрых первичных фотоэлектронов с поверхности люминофора). Возбуждение до предельной границы происходит весьма медленно, что объясняется незначительной абсорбцией, и требует при рентгеновых лучах для получения хотя бы 5% полного возбуждения не менее 30 мин., а для γ-лучей многих часов [361] (рис. 34).

Большое влияние имеет абсорбционная способность вещества, которая может быть увеличена даже добавлением соответствующих абсорбентов, хотя бы они и не люминесцировали и являлись посторонними добавками для всей люминесцирующей системы (рис. 35). Еще больший эффект достигается подбором соответствующей поглощающей люминесцирующей системы. Поэтому становится понятным наличие при возбуждении лучами Рентгена хорошо люминесцирую-

[1] О тесла-люминесценции см. А. В. Стьюарт, Новые идеи в физической и неорганической химии (1931).

щих веществ среди соединений элементов с высокими атомными номерами и большими удельными весами (W, Pt, U).

Глокер и др., исследовав рентгенолюминесценцию Zn_2SiO_4 . Mn, показали [211], что для возбуждения рентгенолюминесценции доминирующую роль играет только та часть рентгеновых лучей, которая может превращаться в энергию электронов.

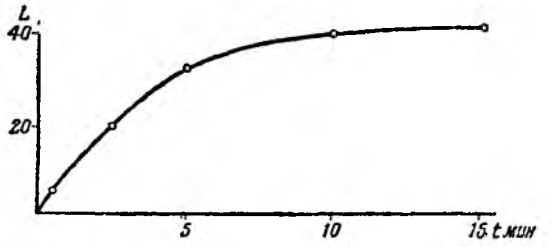


Рис. 34. Зависимость светосумм ZnS · Cu от длительности возбуждения рентгенолучами по Рупп.

Это было доказано совпадением кривой ионизации с кривой силы света люминесценции. При этом чувствительность экрана к различным длинам волн зависит от толщины экрана [1].

Что касается спектрального распределения люминесценции (соотношение длинноволновой и коротковолновой частей), то оно оказалось независящим от изменения длины волны рентгеновых лучей.

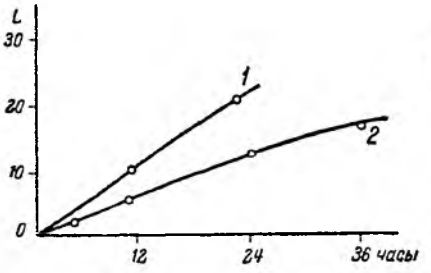


Рис. 35. Зависимость светосумм CaS Bi от введения абсорбента при возбуждении γ-лучами по Рупп:

1 — CaSBi + 100 $Bi(NO_3)_3$, *2* — CaSBi.

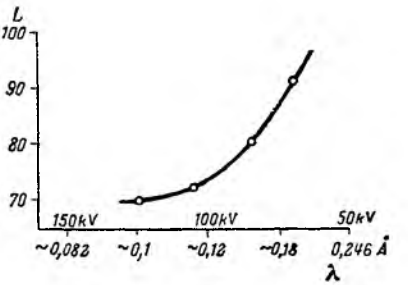


Рис. 36. Зависимость светосумм ZnS · Cu от длины волн рентгенолучей по Вешу.

Интенсивность свечения, напротив, уменьшается с уменьшением длины волны (рис. 36—38). Это, видимо, стоит в связи с увеличивающейся проницающей способностью рентгеновых лучей с увеличением их частоты [471].

Следует отметить также наблюдавшееся Вешем [471] появление максимумов световой суммы, соответствующее *K*-линиям рентгеноспектра металла-активатора. Максимум медленно нарастает со стороны коротких волн и резко обрывается у линии. Изученные сульфиды показали по Рупп от γ-лучей в большинстве случаев наличие кроме

[1] Исследованные образцы имели однократную толщину 0,0152 *г/см²* и трехкратную 0,0441 *г/см²*. Последняя отвечает промышленному экрану.

α- и γ-полос. Это отличает процесс от светового, где преобладают α-полосы, и от катодного (3).

В последнее время фосфоресценцию некоторых люминофоров от рентгенолучей изучал Герцрикен совместно с Петренко [96] и Жмудским [95]. В первом сообщении они указывают, что при облучении рентгеновыми лучами (Mo, Cu-антикатод, 35—45 kV) в течение 0,5—1 часа было замечено почернение фотоматериалов (при 5-дневной экспозиции) для NaCl через 30 дней, для CaF_2 — через 45 дней. Для кальцита свечение пропало через 2 дня.

Второе сообщение посвящено изучению различных образцов флуорита. Уральский флуорит при облучении в 15 мин. (Mo, 70 kV, 2mA) давал свечение 85 дней, при 3-часовом облучении (Fe, 45 kV, 4 mA), видимое свечение 100 дней, фотографически обнаруживаемое еще через 270 дней.

Длительность свечения зависит от напряжения при облучении и подчиняется формуле:

$$t = B \cdot e^{\beta U}, \qquad (34)$$

где t — длительность свечения в днях,

U — напряжение в киловольтах,

β, B — константы люминофоров.

Для уральских флуоритов $\beta = 0{,}004 - 0{,}005$, $B = 5{,}34 - 5{,}25$.

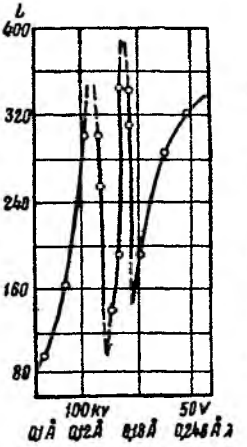


Рис. 37. Зависимость светосумм CaS · $Bi_{0\ осад}$ от длины волны рентгенолучей по Вешу.

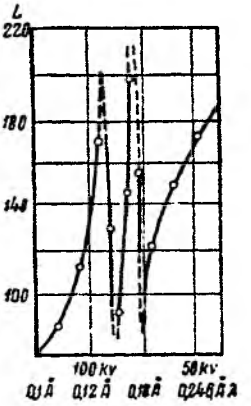


Рис. 38. Зависимость светосумм CaS · Pb от длины волны рентгенолучей по Вешу.

Вследствие незначительной абсорбции рентгеновы лучи при 50 kV и выше просвечивают люминофоры на глубину во много миллиметров. Однако увеличение толщины слоя сверх предельной величины (зависящей от напряжения) не дает дальнейшего повышения яркости. Такой предельной толщиной для напряжения 2—8 kV является 0,2 *мм*, для 100 kV — 1 *мм*. Экраны для медицинских целей должны быть тоньше этой величины, так как вследствие рассеяния света получаются не резкие изображения [20].

§ 3. Радиосцинтилляция

Радиосцинтилляцией называется радиолюминесценция, вызываемая α-частицами. Если соль какого-нибудь радиоэлемента приближать к экрану из ZnS·Cu, то последний на расстоянии, зависящем от интенсивности препарата, начинает светить. Свечение усиливается с приближением радиоэлемента и исчезает, если поставить

поглощающий экран. При наблюдении над экраном было установлено, что наряду с общим слабым свечением имеется множество ярких вспышек-искорок (сцинтилляций) каждая из которых вызывается отдельной α-частицей, ударяющейся о кристалл ZnS. Это наблюдение, с одной стороны, легло в основу метода счета α-частиц, а с другой, — дало начало светящимся составам постоянного действия, представляющим собою тесные смеси ZnS·Cu с радиоэлементами.

Вследствие наличия основных трех видов излучения радиоэлементов (α, β, γ) процесс радиолюминесценции усложнен. Однако γ-лучи и β-лучи дают непрерывное слабое свечение, отвечающее первое— рентгенолюминесценции, а второе — катодолюминесценции. Характеристической же является лишь сцинтилляция, вызываемая α-частицами, на долю которой в случае ZnS · Cu приходится 90—95% свечения. При этом каждая сцинтилляция весьма кратковременна, длительностью не свыше $^1/_{20000}$ сек.

По наблюдениям Риля [343] и Риля и Вольфа [482] радиолюминесценция слагается как из мгновенного, так и из длительного процесса. Для первого явление уставания не наблюдается, и чем сильнее α-лучи, тем флуоресценция интенсивнее. Однако большая часть излучения обусловлена длительным процессом (фосфоресценцией). Как и остальные источники возбуждения (свет, катодные лучи), α-лучи кроме возбуждающего действия обладают также и гасящим. См. также у Штрека [402].

Способностью к сцинтилляции обладают далеко не все вещества, и зависимость между химическим строением центров и этой способностью еще не выяснена. К подобного рода свечению способны сульфид цинка, алмаз и куприт. Возможно, что наилучшей сцинтилляцией обладают те люминофоры, которые имеют повышенную способность к триболюминесценции. Но это заключение не оправдывается на очень большом числе веществ. Вторичные растворители не оказывают существенного эффекта. А. Беккерель в свое время произвел измерения относительной яркости радиолюминесценции и нашел ее для испытанных им веществ следующей [47]:

ZnS · Cu	13,34
$BaPt(CN)_4$	1,99
Алмаз	1,14
Уранилкалий-сульфат	1,00
CaF_2	0,30

На этом основаны *светящиеся составы постоянного действия*, представляющие собою обычно тесные смеси ZnS · Cu с солями радия или мезотория, который менее долговечен, чем Ra, но более дешев. Свечение смешанного состава (длительность его существования) значительно меньше длительности жизни долговечных радиоэлементов, что может быть объяснено постепенным разрушением центров фосфоресценции. Поэтому более выгодно вводить не радий, а более дешевый мезоторий или радиоторий [6].

Сцинтилляция тем ярче, чем мельче кристаллы. При крупных кристаллах сцинтилляция плохо распознаваема и преобладает обыч-

ная фосфоресценция, вызываемая β-лучами и отчасти γ-лучами. Интенсивность свечения достигает максимальной величины не сразу после смешения. Свечение вначале довольно слабое, но в течение 3—4 дней происходит нарастание интенсивности. Дальнейшее же спадание идет уже гораздо медленнее [6].

Это может быть представлено следующей таблицей (табл. 8)[6].

Таблица 8

Спадание интенсивности светящихся составов постоянного действия во времени по Бернду

Месяцы	Годы	Содержание Ra в *мг* на 1 *г* ZnS·Cu						
		0,2	0,1	0,005	0,025	0,01	0,005	0,001
0	0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	—	88,1	93,8	96,3	98,0	99,0	99,7	99,94
2	—	77,9	88,1	93,2	96,0	98,0	99,2	94,82
3	1/4	69,9	82,5	90,6	94,5	97,2	98,4	99,76
4	—	62,0	77,9	87,9	93,0	96,5	98,0	99,70
5	—	55,9	73,5	85,3	91,7	95,9	97,5	99,63
6	1/2	50,5	69,9	82,7	90,4	95,3	97,0	99,45
9	3/4	38,4	59,0	75,5	86,4	93,5	95,8	99,26
12	1	30,8	50,5	69,6	82,5	91,9	94,6	98,89
18	1 1/2	21,2	38,4	59,0	75,6	89,0	92,7	98,52
24	2	15,8	30,8	50,6	69,8	86,1	91,1	98,78
36	3	10,8	21,2	37,6	58,9	80,6	89,0	97,75
43	4	8,5	15,8	30,5	50,8	76,5	87,0	97,04
60	5	7,5	12,7	25,5	46,4	75,0	85,5	96,30

Отсюда нетрудно заключить, что большие концентрации радиоэлементов вдвойне невыгодны: во-первых, они понижают жизнь люминофоров, а во-вторых, сильно удорожают их (рис. 39).

Интенсивность свечения убывает согласно закону, данному Резерфордом [362].

$$\frac{I}{I_0} = \frac{e^{-\lambda t}}{\frac{A}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})} \cdot \left[1 - e^{-\frac{A}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})}\right], \qquad (35)$$

где I_0 — начальная интенсивность,

λ — константа распада радиоэлемента,

A — константа люминофора,

t — время,

e — основание натуральных логарифмов.

При постоянном источнике излучения ($\lambda = 0$) формула принимает вид:

$$I = \frac{I_0}{At}(1 - e^{-At}). \qquad (36)$$

Если слой очень тонок по сравнению с радиусом действия частиц, то

$$I = I_0 \cdot e^{-At}. \qquad (37)$$

Константа A пропорциональна начальной интенсивности α-лучей (p_0), так что величина $\frac{A}{p_0}$ является постоянной для данного люминофора. Было найдено, что в некоторых случаях интенсивность спадает не до нуля, а до некоторой конечной границы, т. е.

$$I = I_\infty + I_0 \cdot e^{-At} . \qquad (38)$$

Это, как говорит Шлееде [371], указывает на то, что при этом опять образуются центры. Значения $\frac{A}{p_0}$ для $CaWO_4$, ZnS·Cu и $BaPt(CN)_4$ относятся, как 1 : 2,6 : 4200.

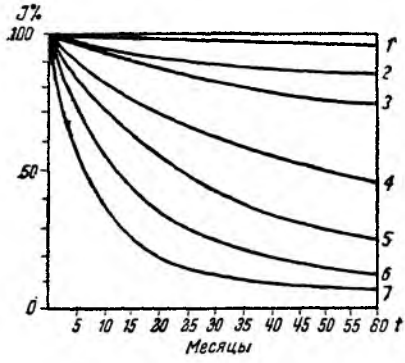


Рис. 39. Спадание свечения светящихся составов постоянного действия с течением времени в зависимости от содержания радия по Берндту:

1 — 0,001 *мг* Ra: 1,0 *г* ZnS, *2* — 0,005 *мг* Ra: 1,0 *г* ZnS, *3* — 0,010 *мг* Ra: 1,0 *г* ZnS, *4* — 0,025 *мг* Ra: 1,0 *г* ZnS, *5* — 0,050 *мг* Ra: 1,0 *г* ZnS, *6* — 0,100 *мг* Ra: 1,0 *г* ZnS, *7* — 0,200 *мг* Ra: 1,0 *г* ZnS.

Количество вводимых в смесь радиоэлементов пересчитывается на радий (например 0,06 RaTh эквивалентно 0,1 Ra). Радиевые соли не обязательно вводить в чистом состоянии. Обычно употребляют бромид бария с содержанием от 1 до 5% $RaBr_2$. Концентрации же ниже 1% неблагоприятны и не всегда дают ожидаемый эффект. Повидимому, смешанные люминофоры с CdS непригодны. Поэтому наиболее обычны ZnS · Cu-люминофоры.

Отметим также, что составы при нагревании сильно светят, потом после промежутка погасания свечение снова возрастает. Через несколько месяцев составы обычно буреют вследствие разрушения центров. Кратковременное нагревание их регенерирует, т. е. имеет место явление, аналогичное гасящему трибоэффекту.

Препараты, прокаленные при очень высокой температуре (метод возгонки), большей частью не сцинтиллируют.

Зависимость сцинтилляции от температуры была в последнее время изучен Рилем [342]. Приблизительно до 200° интенсивность свечения почти постоянна, выше же быстро спадает и при 500° практически полностью отсутствует (рис. 40).

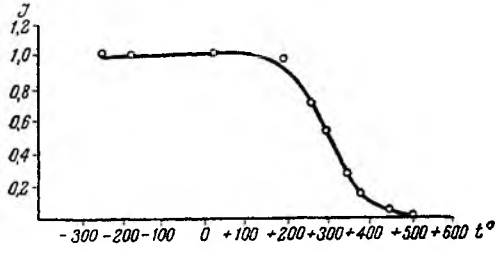


Рис. 40. Зависимость сцинтилляции ZnS · Cu от температуры по Рилю.

§ 4. Анодолюминесценция

Люминесценция, вызываемая каналовыми (анодными) лучами [78], будучи значительно слабее катодолюминесценции, обнаруживает много сходного со сцинтилляцией от α-частиц радия. Имеющиеся работы приводят к таким общим результатам:

1) начиная от некоторого минимума скорости, интенсивность свечения пропорциональна кинетической энергии каналовых лучей; ниже этого минимума свечение не происходит (Рюхардт);

2) интенсивность свечения обратно пропорциональна массам частиц и наиболее ярка для водорода;

3) энергия свечения составляет незначительную часть общей энергии частиц;

4) свечение вызывается как заряженными, так и незаряженными частицами (Кенингсбергер);

5) фосфоресценция от каналовых лучей незначительна, свечение обычно порядка флуоресценции;

6) люминесцирующие вещества очень быстро «утомляются»; это явление зависит от природы вещества (Рюхардт).

Исследование спектров анодолюминесценции, произведенное Штарком и Вендтом [400], показало, что излучение характерно для металла катиона. Приводим данные о цвете свечения некоторых солей:

LiCl	красное,
LiOH	красное,
NaCl	желтое, голубовато-белое,
KCl	голубовато-белое,
CsCl	голубое, фиолетовое,
ZnO	фиолетовое, желтое, желто-зеленое
CaF_2	красно-фиолетовое,
CaO	красно-фиолетовое,
$SrCl_2$	голубовато-белое, голубое,
$BaCl_2$	голубое,
$MgCl_2$	голубовато-белое.

Во всяком случае, это совпадение особенно хорошо заметно при щелочных металлах и несколько хуже при остальных. Не исключена возможность того, что известные искажения могут вносить полосатые спектры двухатомных молекул.

Исследования анодолюминесцирующих веществ, произведенные Яковлевым [135] над рядом люминофоров с коротковолновым свечением (зеленоватые и синеватые нюансы), дали результаты, приведенные в табл. 9.

Из этой таблицы видно, что наиболее ярко светят ZnS, активированный оловом, и Zn_2SiO_4, активированный Mn. Изучение же явлений утомления подтвердило применимость формулы Рэзерфорда, подтвержденной Бернтом [6] для утомления от α-частиц радия:

$$I_t = \frac{I_0}{At}\,(1 - e^{At}), \tag{39}$$

где I_0 — начальная интенсивность свечения,
I_t — конечная интенсивность свечения,
t — время,
A — константа для данного вещества.

Таблица 9

Интенсивность свечения анодолюминофоров по Яковлеву[1]
(в условных единицах)

№ по пор.	Вещество	Интенсивность I	№ по пор.	Вещество	Интенсивность I
1	$BaPt(CN)_4 \cdot H_2O$	0,3—0,7	10	CsBr	1,4
2	$CaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$	31,0	11	$MgSO_4$	13,9—17,0
3	Уранил-калийсульфат	0,9—1,3	12	$MgSO_4 \cdot Mn$	4,2
4	$CaWO_4$ синтетический	55,6	13	$ZnS \cdot Mn$	56,2
5	$CaWO_4$ природный (шеелит)	19—50	14	$ZnS \cdot Sn$	61,3—123,2
			15	$CaS \cdot Bi$	1,9
6	$Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ синтетический	94,3	16	$SrS \cdot Bi$	25,0
			17	H_3BO_3-флуоресцеин	0,6—2,7
7	Zn_2SiO_4 природный (виллемит)	21—34	18	Хининсульфат	0,1
8	$CaF_2 \cdot Mn$ синтетический	3 8—5,1	19	Эскулин	0,4
9	CaF_2 природный (флуорит)	3,8—5,1			

Согласно данным Дж. Дж. Томсона, подтвержденным Яковлевым, было найдено, что утомляемость $ZnS \cdot Sn$ значительно сильнее, чем для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, почему последний пригоден для более продолжительных работ. Для кратковременных же исследований лучше брать сульфид цинка. Окиси цинка, магния и алюминия по данным Вина очень быстро утомляются. Большой утомляемостью по Беруальду обладает также $SrS \cdot Bi$, свечение которого в 3,5 раза хуже, чем сульфида цинка. Вообще же, повидимому, заряженные частицы дают свечение в 10—30 раз более сильное, чем незаряженные [18].

§ 5. Кандолюминесценция

Довольно давно были известны случаи ненормального по своей цветности свечения, происходящие при внесении некоторых веществ в бесцветное пламя. Так, например, нагревание извести сопровождается желто-зеленым свечением. Никольс и Уильбер показали, что это явление не является обычным температурным излучением и происходит лишь в узком интервале температур, при-

[1] За стандарт принят специальный экран для каналовых лучей фирмы Гунделях.

чем только в том случае, если нагреваемое вещество находится непосредственно в пламени; нагревание же в стекле, металле и т. п. не дает этого эффекта в отличие от термолюминесценции. Для подобного рода явлений Никольсом и его школой было предложено название кандолюминесценции.

Известна кандолюминесценция двух видов. Первый характеризуется относительно низкими температурными областями существования, не свыше красного каления, и наличием двух полос — одной обычно зеленой и второй более коротковолновой. Во втором случае люминесценция происходит при более высоких температурах —до 1500°, и здесь ее выявлению сильно мешает наличие одновременно существующего термического излучения. О причинах явления кандолюминесценции нет еще вполне установившегося мнения. Раньше думали, что она вызывается ионизацией или движением заряженных частиц. Однако опыты по введению в пламена электростатических полей (тысячи вольт) не дали ожидаемого результата. Также при опытной проверке отпало объяснение о возможности возбуждения ультрафиолетовыми лучами. Зато было установлено, что свечение происходит лишь в зоне соединения кислорода с водородом, но не имеет места при наличии атомарного водорода. Предполагалось, что здесь имеют место окислительно-восстановительные процессы.

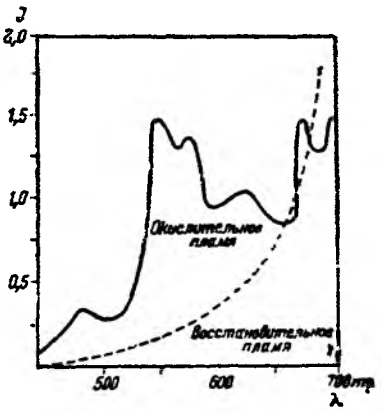


Рис. 41. Спектр свечения Nb_2O_5 в пламени по Никольсу.

Не все пламена способны давать подобного рода эффект; лучше всего он происходит с водородным пламенем, несколько хуже — с углеводородами. Пламена же спирта, эфира и сероуглерода неактивны. Лучшая область пламени — это внешняя часть восстановительной зоны.

Вообще же кандолюминесценция наиболее интенсивна в окислительном пламени. В восстановительном же многие окислы, способные давать темноокрашенные низшие соединения (например: $Nb_2O_5 \rightarrow$ $\rightarrow (Nb_2O_4$, $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3$ и т. п.), восстанавливаются, вследствие чего излучение в восстановительном пламени носит чисто термический характер, что хорошо видно на рис. 41.

В случае низкотемпературных кандолюминесцирующих веществ, обладающих помимо этого и фотолюминесценцией, нижнее мгновенное состояние кандолюминесценции часто, но не всегда, лежит выше верхнего мгновенного состояния фотолюминесценции. Поэтому активная область температур лежит значительно выше обычной термолюминесценции (порядка высвечивания нагреванием).

Свойства низкотемпературных кандолюминофоров представлены в табл. 10.

Таблица 10

Низкотемпературные кандолюминофоры по Никольсу

Люминофор	Цвет свечения	Полоса	Нижнее мгновенное состояние °C	Верхнее мгновенное состояние °C
CaO	Красный	ε	0	600
	Зеленый	δ	40	725
ZnO	Красный	ε	568	704
	Зеленый	δ	704	948
MgO	Сине-зеленый	ε	75	680
Al_2O_3	Бледнозеленый	δ	55	692
Nb_2O_5	Беловатый: 438 mμ	ε_1	Оптимум	Температура
	530 mμ	ε_2	560	плавления
	675 mμ	ε_3		
	502 mμ	δ_1		
	675 mμ	δ_2		
	620 mμ	δ_3		
SiO_2	Белый	ε	85	367
TiO_2	Белый	δ	900	1200
ZrO_2	Сине-зеленый	ε	76	372
	Красный	δ	440	720
CaS	Сине-зеленый	ε	60	330
	Оранжево-желтый	δ	330	737
ZnS	Желтый	ε	0	123
	Сине-зеленый	δ	211	575
CaF_2	Желто-зеленый	ε	58	310
$Cd_3(PO_4)_2$	Желтый	ε	50	733

Активаторы этих люминофоров неизвестны. Так как процесс кандолюминесценции особенно хорошо заметен на препаратах, полученных возгонкой в вольтовой дуге, то Франк, Габер и Цииш [1] полагают, что аналогично BN активатором является углерод.

Кандолюминесценцией помимо этого обладает целый ряд других веществ — $CaCO_3$, кунцит, B_2O_3 и особенно BN. Совершенно отсутствует свечение у всех темноокрашенных веществ.

Высокотемпературные кандолюминофоры были изучены Никольсом и Гоуэсом (табл. 11).

Найдены были также температурные оптимумы для

Er_2O_3	1000—1350°
Pr_2O_3	1000—1200°
Gd_2O_3	1000—1325°
Ga_2O_3	1000—1150°
Sm_2O_3	900—1200°

Спектры излучения расположены, главным образом, в синей и зеленой частях. В некоторых случаях до 5% от излучения абсолютно черного тела приходится на люминесценцию.

Последующие исследования Никольса и его школы показали, что кандолюминесценция, так же как и фото- и катодолюминесценция

[1] Frank, Haber, Zisch, Z. Ph., 31, 60 (1925).

Таблица 11

Свечение высокотемпературных кандолюминофоров по Никольсу

Кандолюминофоры	Излучаемая длина волны								
	$\lambda = 650$ mμ			$\lambda = 500$ mμ			$\lambda = 450$ mμ		
	Температурный интервал °C	Оптимальная температура t_{opt}	Отношение $\frac{I_s}{I_t}$	Температурный интервал °C	Оптимальная температура t_{opt}	Отношение $\frac{I_s}{I_t}$	Температурный интервал °C	Оптимальная температура t_{opt}	Отношение $\frac{I_s}{I_t}$
MgO	Нигде	—	—	—	—	—	—	665	156,7
CaO	Нигде	—	—	—	—	—	—	665	216,7
	—	—	—	—	—	—	—	1097	4,2
	—	—	—	—	—	—	—	1294	2,2
BeO	1200—1400	1294	1,98	—	—	—	1200—1400	1228	2,44
Al_2O_3	1400—1600	1527	1,46	—	—	—	1200—1600	1263	1,35
	—	—	—	—	—	—	—	1394	1,94
	—	—	—	—	—	—	—	(665)	(617,0)
CeO_2	700—1400	800	28,2	700—1400	837	49,5	800—1150	837	15,2
	—	1580	1,23	—	1190	5,02		—	—
SiO_2	1300—1600	1462	1,68	—	—	—	600—1550	665	195,0
	—	—	—	—	—	—	—	1394	30,0
ZrO_2	1350—1550	1462	1,38	—	—	—	1000—1400	1190	3,29
	—	1097	1,07	—	—	—	—	(665)	53,0
	—	837	1,61	—	—	—	—	—	—

I_s — суммарная интенсивность люминофора.

I_t — интенсивность излучения абсолютно черного тела при данной температуре для данной длины волны.

обусловливается наличием активаторов, однако во многих случаях активатор с достоверностью не может быть определен. Далее оказалось, что в большинстве случаев спектры кандолюминесценции идентичны со спектрами фото- и особенно катодолюминесценции, различаясь лишь распределением максимумов интенсивности у различных полос.

Высокотемпературные кандолюминофоры характеризуются также наличием целого ряда определенных интервалов температуры, для которых наблюдаются скачки в интенсивности. Вследствие этого на кривой зависимости интесивности от температуры существуют так называемые «температуные гребни» (temperature crests), примером чему может служить рис. 203 на стр. 317.

Из активаторов наиболее изучены металлы редких земель и марганец в окислах-растворителях: BeO, MgO, CaO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, ThO_2, CeO_2, которые дали результаты, приведенные в табл. 12.

Таблица 12

Активаторы для кандолюминесценции по Никольсу и Бордману

Растворитель	Активаторы												
	Be	Cu	Mn	Cr	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er
BeO	—	—	0	—	—	++	++	0	—	—	—	—	0
MgO	0	+	0	—	+	0	++	0	+	+	++	++	+
CaO	0	—	++	—	++	+	0	+	++	+	++	+	+
Al_2O_3	++	—	0	++	0	++	+	0	++	++	++	0	0
SiO_2	0	—	++	—	—	0	+	0	—	—	—	—	—
TiO_2	0	—	0	—	—	0	+	0	—	—	—	—	—
ZrO_2	0	—	0	—	—	+	+	0	—	—	—	—	—
ThO_2	+	—	++	—	+	++	++	0	0	++	++	—	+
CeO_2	0	—	0	—	0	0	+	0	0	0	0	0	—

(++) — сильная люминесценция.
(+) — средняя люминесценция.
(0) — не активирует.
(–) — не исследовано.

Из этих данных Никольс делает вывод о существовании нескольких самостоятельных групп кандолюминофоров, а именно:

а) растворители Al_2O_3, CaO, MgO, ThO_2,
для них активаторы: Be, Dy, Er, Eu, Gd, La, Mn, Nd, Pr, Sm, Tb;

б) растворители: BeO, SiO_2, TiO_2, ZrO_2;
для них активаторы: (Be), Al, Mn, Nd, Pr, Sm;

в) растворитель CeO_2, активатор Nd;

г) растворитель Nd_2O_3, активатор Th.

Об отличиях между кандолюминесценцией и излучением абсолютно черного тела см. статью Минчина [488м].

ОТДЕЛ II

ПРИЕМЫ РАБОТЫ И СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРОВ

Глава VI

МЕТОДИКА РАБОТ ПО СИНТЕЗУ ЛЮМИНОФОРОВ

§ 1. Общие указания. Градации чистоты сырья

Качество того или иного люминофора в основном зависит от следующих факторов:

1) соотношения и рода компонентов люминофора;
2) степени чистоты их;
3) условий изготовления — температуры и времени прокаливания (для люминофоров прокаливания), скорости охлаждения;
4) обработки готового люминофора.

Общими требованиями при изготовлении люминофоров являются абсолютная чистота исходных материалов и предохранение от загрязнений в процессе работы. Поэтому следует обращать особое внимание не только на чистоту исходных и вспомогательных материалов, но в не меньшей степени также и на состояние аппаратуры, материал ее и общую чистоту рабочего помещения.

Для получения наилучших результатов требуется исключительная чистота препаратов, которую можно назвать *фосфороскопической* и которая по некоторым показателям превышает даже нормальные понятия о химически чистом веществе. Так, по отношению к активирующим примесям растворители должны быть не химически чисты, а предельно чисты.

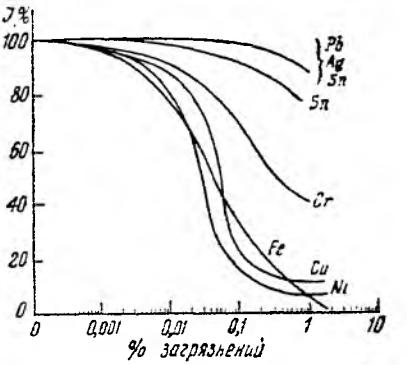


Рис. 42. Влияние примесей Pb, Ag, Sn, Cu, Cr, Fe, Ni на люминесценцию Zn_2SiO_4·Mn по Мардену и Мейстеру.

Хорошим примером влияния тех или иных примесей на интенсивность флуоресценции некоторых катодолюминофоров являются данные, полученные Марденом и Мейстером и приведенные на рис. 42—46 [287[.

Это обстоятельство играет серьезнейшую роль, ибо мерилом чистоты исходных материалов не всегда могут служить обычно употребляемые химические реакции. Единственным верным методом

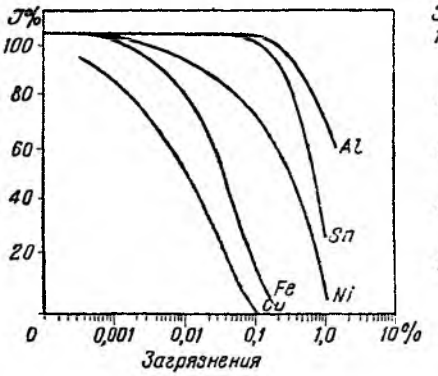


Рис. 43. Влияние примесей Al, Sn, Ni, Fe, Cu на люминесценцию. $Cd_2SiO_4 \cdot Mn$ по Мардену и Мейстеру.

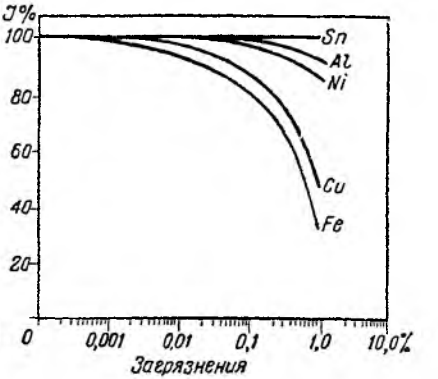


Рис. 44. Влияние примесей Sn, Al Ni, Cu, Fe на люминесценцию чистого $MgWO_4$ по Мардену и Мейстеру.

является метод «глухого люминофора», т. е. проверка чистоты получением пробного люминофора с соблюдением всех условий изготовления, исключая лишь введение активатора.

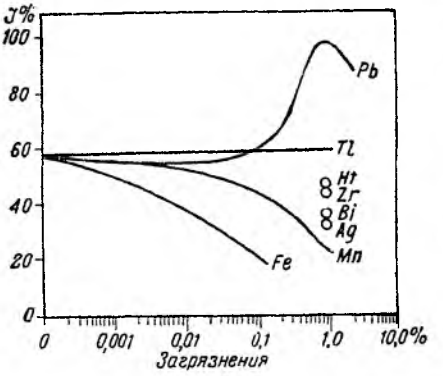


Рис. 45. Влияние примесей Tl, Hf, Zr, Bi, Ag, Mn, Fe и Pb (активатор) на люминесценцию чистого $CaWO_4$ по Мардену и Мейстеру.

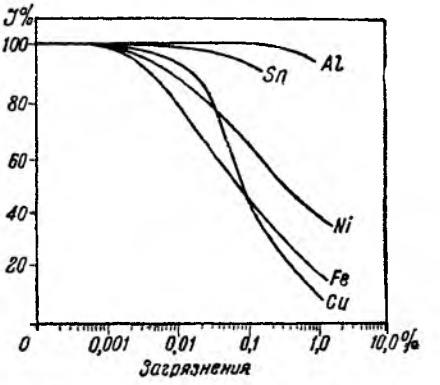


Рис. 46. Влияние примесей Al, Sn, Ni, Fe, Cu на люминесценцию $Cd(BO_2) \cdot Mn_1\%$ по Мардену и Мейстеру.

По значению составляющих люминофор компонентов препараты могут быть разделены на реактивы для растворителей, или основания, плавни и активаторы. Наиболее жесткие условия предъяв-

ляются прежде всего к основаниям растворителей в силу преобладания их массы и к возрастающему поэтому значению ничтожных следов примесей. Несколько легче дело обстоит с активаторами и плавнями.

Основания, для которых не требуется особо выдающихся качеств, по своей чистоте все-таки должны соответствовать принятому в СССР понятию о реактиве «чистый для анализа» и будут обозначаться как *«phosphodepuratum»* (очищенный для фосфоресценции). Глухой люминофор контрольного опыта не должен показывать фосфоресценции с интенсивностью, превосходящей 2 по шкале Ленарда, без всякого выступления какого-либо цветового оттенка.

Для получения люминофоров нормальных качеств, могущих иметь уже более широкое практическое применение, требуется более повышенная чистота, соответствующая по всем показателям повышенному понятию «химически чистый», а по содержанию активирующих примесей превосходящая его. Суммарное количество этих примесей ни в коем случае не должно превышать 0,00005%. Для глухого люминофора интенсивность свечения не должна превосходить 1 по шкале Ленарда (чистота *«phosphopurum»*, *«фосфоресценц-чистый»*), т. е. совершенно неопределенное, сероватое свечение в глубокой темноте, после 15-минутного пребывания в ней. Допускается одновременное наличие флуоресценц-процесса, непревышающего по интенсивности 2, при возбуждении ультрафиолетовым конденсированным светом.

Наконец для специальных целей и исследований к сырью предъявляются еще более повышенные требования, характеризующиеся полным отсутствием фосфоресценц-процесса и спадением флуоресценц-процесса с конденсированным ультрафиолетовым светом у глухого люминофора до интенсивности 0—1, исключая чистые неактивированные системы (платиноцианиды, ураниловые соли), а также $CaWO_4$, ZnS, у которых, наоборот, это состояние (phosphopurissimum *«фосфоресценц-чистейший»*) соответствует максимальной интенсивности флуоресценции.

Менее жесткие требования могут предъявляться к плавням и активаторам, как входящим в меньших количествах в состав люминофора. Но и здесь к плавням следует подходить с осторожностью, ибо если, например, NaCl х. ч. по ОСТ 704 может иметь (Fe + тяжелые металлы) в сумме 0,0006%, то это количество при введении его в качестве плавня до 1% снижается до 0,000006% в люминофоре, но при введении более 5% загрязнения уже могут отзываться на свечении.

В подавляющем же большинстве случаев активаторы с характеристикой «х. ч.» и даже «ч. д. а.» вполне подходят в работе. Осторожность необходима лишь в случае соединений марганца и редких земель, так как у первого слишком повышенный оптимум активации, а у вторых весьма часты случаи подавления фосфоресценции основного реактива небольшими следами примесей сопутствующих элементов.

§ 2. Общие методы очистки сырья

Специфичность требований к чистоте сырья, употребляемого для изготовления люминофоров, придает методам очистки известную своеобразность. Этой цели служат аналитические и физико-химические методы. Отличие чисто химических методов очищения сырья для люминофоров от обычно употребляемых методов количественного анализа заключается в том, что за счет уменьшения выхода очищенных веществ добиваются улучшения качества очистки. Во многих случаях гораздо выгоднее иметь сильно пониженный выход препарата (например, вполне допустимым является выход в 70—80%) за счет улучшения его качества или уменьшения числа операций. Последнее оказывает также большое влияние особенно на экономическую сторону, так как в подавляющем большинстве случаев высокая стоимость очищенного для целей люминесценции вещества создается за счет оплаты труда высококвалифицированных химиков, следящих за ходом очистки, а не за счет стоимости самого сырья или реактивов, применяемых для очистки. Поэтому в ряде случаев более выгодны ускоренные способы очистки с применением дорогих веществ для очистки. Необходимо помнить, что только высокая тщательность очистки сырья гарантирует высокое качество люминофора. При недостаточно тщательно или недобросовестно очищенном сырье брак продукции принимает массовый и притом непоправимый характер.

Основными методами очистки сырья для люминофоров являются следующие:

1) перекристаллизация обычная и фракционированная,
2) фракционное осаждение,
3) очистка ионами HS′.
4) высаливание,
5) электролиз.

Необходимо сделать несколько замечаний по некоторым часто встречающимся деталям этих процессов.

Перекристаллизация и высаливание. Перекристаллизацию весьма часто выгодно соединять с процессом высаливания. Для последней цели очень удобен в большинстве случаев этиловый (реже — метиловый) алкоголь. Для гигроскопичных солей вообще полезно производить перекристаллизацию из обычного или водного спирта. Отметим, что многие нитраты очень хорошо высаливаются концентрированной азотной кислотой. Следы последней затем удаляются спиртом, особенно при сушке при повышенной температуре.

Фракционная же кристаллизация совершенно необходима для очистки сырья, в котором предполагаются изоморфно кристаллизующиеся примеси. Однако отметим, что этот метод, не сопровождаемый другими, не дает быстро полного очищения, что хорошо известно из практики разделения редких земель.

Фракционное осаждение и очистка ионами HS′. Эти способы широко применяются в практике для целей люмине-

сцентного синтеза, как наиболее быстро приводящие к цели. Техника работы хорошо известна из аналитической химии. Очень хорошие результаты также дает процесс осаждения примесей небольшими количествами других веществ, которые при этом весьма часто коагулируют и увлекают с собой загрязнения, обычно коллоидного характера.

Электролиз. Во многих случаях единственным радикальным мероприятием является электролиз. Он особенно удобен, когда катионом является щелочной или щелочноземельный металл (а также Zn, Cd, Al). Обычно потенциал при электролизе колеблется от 2 до 4 V. Продолжительность обусловливается рядом причин и может быть сильно сокращена применением искусственной циркуляции и вращения электродов. Материалом для последних обычно служит платина, реже — золото. Вообще же время электролиза — порядка нескольких дней.

Весьма близко к этому методу стоит прием электрохимического вытеснения одного металла другим. Он может находить широкое применение при очистке солей магния, алюминия, цинка и кадмия. Применяются для этой цели гранули, или пластинки чистых вышеуказанных металлов. Для ускорения длительного процесса очистки по этому способу выгодно применять механическое перемешивание и использование металлов в порошке.

Применяемые во всех этих случаях отдельные приемы работы тоже несколько специфичны. Так, например, фильтрование обязательно через обеззоленные фильтры или, лучше, шоттовские воронки со стеклянным фильтром, свечи Чемберлена и т. п. Высушивание веществ, особенно уже совсем очищенных, ни в коем случае не следует производить в металлических сушильных шкафах. Быстрее всего и лучше всего приводит к цели промывание веществ спиртом и эфиром. При этом вещества обязательно должны быть предохранены от пыли. Это положение должно строго соблюдаться вообще при всей работе по синтезу люминесцирующих веществ. Посуду можно применять кварцевую, фарфоровую или стеклянную, последнюю только из стойких сортов стекла, предварительно побывавшую в употреблении. Металлов, по мере возможности, в работе следует избегать.

§ 3. Изготовление люминофоров

Процесс изготовления люминофоров заключает в себе:
1) составление люминофора,
2) перевод его в люминесцентное состояние,
3) обработку готового вещества.

Составление люминофоров. Для смешения компонентов служат фарфоровые или агатовые ступки. При больших количествах можно пользоваться фарфоровыми шаровыми мельницами. Они должны быть всегда в идеально чистом состоянии и закреплены раз навсегда за определенным активатором. Отдельные ступки должны быть выделены также для растворителей, которые могут

оказывать активирующее действие. Например, ступки для ZnS не должны употребляться для сульфидов щелочноземельных металлов и т. п. Некоторые ступки, например для ZnS и т. п., полезно иметь для отличия стеклянными. После каждого процесса ступка должна быть вымыта и хорошо очищена азотной кислотой с кварцевым белым песком.

При взвешивании и набирании вещества следует пользоваться исключительно стеклянными и фарфоровыми шпателями и ложечками.

Для прибавления активаторов необходимо иметь большой набор пипеток, закрепленных точно за каждым отдельным активатором. Ввиду важности подобного закрепления, на каждой пипетке следует вытравить плавиковой кислотой формулу или знак активатора. Пипеток для каждого из них следует иметь несколько — одну в 1 *мл* с делениями на $^1/_{100}$ и несколько от 1 до 5 *мл* с делениями на $^1/_{10}$. Для промышленного изготовления более удобны бюретки с краном. Храниться пипетки должны в особом штативе и кончики их должны упираться в небольшие пробирочки, лучше затянутые кругом ватой. На верх пипетки тоже надевается колпачок (маленькая пробирочка). Пипетки после употребления следует немедленно промывать дестиллированной водой, азотной кислотой, опять водой и спиртом.

Сами активаторы составляются обычно в 0,5%-ном или 1%-ном растворах в небольших склянках с притертыми пробками. Еще более удобны маленькие (емкостью до 100 *мл*) склянки для кислот с колпачком. Более простое устройство склянок для активаторов — это со вставленными на пробках или притертыми некалиброванными пипетками. Тогда на каждой склянке делается надпись, скольким каплям равен 1 *мл*. Склянки должны иметь хорошо отличаемые, ясные надписи и выделяться окраской этикеток от окружающей посуды и реактивов.

Очень удобно скомбинировать пипетки, набор ходовых активаторов, плавней и растворителей на особом *активаторном столике*, покрытом зеркальным стеклом и имеющем небольшие весы (до 100 *г*). Этот столик для защиты от пыли весьма удобно сделать закрытым, со стеклами, а пипетки расположить у его краев в специальных штативах-полках. Для периодической чистки стеклянный верх должен легко сниматься.

Смешение компонентов, почти всегда увлажненных, с трудом достигается при пользовании одним лишь пестиком. Очень удобно употреблять скребки, проще всего изготовляемые из небольших обрезков широких стеклянных трубок ($d = 30$ *мм*, длина $\sim$ 5—10 *см*) с оплавленными или, лучше, отшлифованными концами. К ним следует подобрать выталкивающие стеклянные палочки, расплющенные на конце в лопаточку.

Нормально применяемая трехкомпонентная система — растворитель, активатор, плавень — может быть составлена различными приемами. Все они сводятся к следующим основным комбинациям.

Метод Лекок-де-Буабодрана и Дукки. При получении растворителя или его основания (особенно путем осаждения) активатор

добавляется в очищенный раствор исходного сырья для растворителя и вместе с ним осаждается. Этот метод также в дальнейшем был применен Ковальским и Урбэном. Примеры: изготовление ZnS, некоторых RS и катодолюминофоров (окислов, CaF_2).

Метод Ванино. Все компоненты смешиваются вместе в один прием и сушатся.

Вариант Жирова (мокрый вариант).

Все растворимые вещества применяются в растворах, затем добавляется избыток спирта. Последний выжигается без сушки.

Метод Ленарда и Клатта. Отличается от предыдущего тем, что растворитель предварительно готовится отдельно.

Метод Вентига. Растворитель (например, основание + сера) и активатор вместе прокаливают и потом прибавляют плавень.

Несколько модернизирован Верницем.

Метод Роде-Кучеровского. Активатор и плавень предварительно смешиваются, сушатся и прибавляются к растворителю.

В заключение приводится метод смешения компонентов люминофора, обычно применявшийся автором. Сера и нерастворимые плавни тщательно растирались в ступке, затем к ним приливались растворы растворимых в воде плавней и сахара. В эту жидкую массу вносилось основание, все хорошо размешивалось, добавлялся спирт до получения сметанообразной консистенции и тогда прибавлялись активаторы. Масса тщательно размешивалась и высушивалась на водяной бане при температуре не выше 70—80°. После полного высушивания смесь опять растиралась и просеивалась через тонкое чистое шелковое сито. При более быстрой работе высушивание на водяной бане не производится, а спирт выжигается непосредственно в ступке при размешивании вещества или без этого в зависимости от условий. Этот последний метод наиболее прост и удобен. Для выжигания берется 12 *мл* спирта на каждые 40 *г* смеси.

По Ленарду и Клатту смешение производится следующим образом. Растворитель тщательно растирается с плавнем в тонкий порошок, смесь собирается на дне ступки в небольшой холмик. В середине его пестиком делают небольшую ямку, смачивают ее 10—15 каплями абсолютного спирта или бензола и тщательно размешивают.

Прокаливание люминофоров. В большинстве случаев наиболее подходящими являются кварцевые, фарфоровые, платинированные тигли, несколько хуже золоченые. Но, к сожалению, подобного рода тигли мало доступны при массовой работе. Идеальным разрешением этого вопроса были бы специальные магнезиальные тигли для люминофоров со щелочной реакцией и кварцевые — для кислых. Значительно менее пригодны для работ по люминесценции фарфоровые тигли, из которых предпочтение следует отдать неглазурованным. Без применения специальных приемов эти тигли следует (особенно для сульфидов) в работу пускать всегда свежими. При щелочноземельных сульфидах в результате прокаливания всегда образуется черный шлак, портящий и люминофор и тигель.

Практически для щелочноземельных сульфидов, селенидов и окисей наилучшим разрешением вопроса о тиглях является применение *щелочной набойки*, при которой уже материал тигля является почти безразличным, лишь бы он был тугоплавок и не окислялся. Помимо фарфоровых в этом случае могут быть применены с успехом никелевые тигли.

Наилучшей набойкой является смесь равных частей асбеста и негашеной, хорошей, чистой извести, если нужно, цементированная небольшим количеством слабого раствора жидкого стекла или, что хуже, сахара. В последнем случае, как и без цементации, набойка не выдерживает больше одной прокалки.

Сама набойка изготовляется следующим образом. Асбест, предварительно промытый кислотой, размачивают в воде до жидкой, сметанообразной консистенции, затем прибавляют негашеной извести и хорошо замешивают всю массу. После того как известь погасится массу протирают, отбирают крупинки и, добавив нужное количество воды, тщательно размешивают до получения однородного теста. Известь лучше всего брать изготовленную из мрамора, в крайнем случае заменять ее чистым карбонатом кальция, с которым, однако, набойка держит хуже.

Затем массу наносят на внутреннюю поверхность тигля слоем толщиной около полусантиметра и тщательно выглаживают. Набойка должна доходить до самого верха и немного (1—2 *мм*) выступать из него. Если хотят произвести цементировку, тигель быстро обливают слабым раствором силиката натрия. После этого тигли пускают в сушку. Во избежание образования пузырей и отскакивания слоя набойки сначала тигли устанавливают донышками кверху на уже нагретую электрическую плиту; когда из-под тиглей перестанет вырываться пар, их переворачивают и досушивают в нормальном положении.

А. Е. Любанским сконструированы очень простые *калильные бомбочки* для прокаливания люминофоров в количестве не менее 100 *г*. Из листового миллиметрового железа делают цилиндр, длина которого равна удвоенному диаметру, и шов хорошо склепывают. Низ цилиндра расклепывают и заворачивают внутрь по диаметру; затем из того же железа изготовляют два кружка — один идет вниз, другой запирается толстой железной проволокой ($d = 5$ *мм*), проходящей через два отверстия по диаметру цилиндра (рис. 47).

Изнутри цилиндр вымазывают набоечной массой и из нее же приготовляют пробку, которая по заполнении внутренности люминофорной массой покрывается сверху вышеуказанным диском. Процесс прокаливания может быть разделен на три основные стадии:

1) подготовка к прокаливанию,
2) собственно процесс прокаливания,
3) охлаждение и извлечение.

Подготовка тигля к прокаливанию в разных случаях бывает различной, но общими в ней будут следующие моменты. Для получения многих люминофоров (сульфидов, окисей, селенидов щелочных земель) по Ленарду и Клатту тигель изнутри смазывают равномерно

слоем основания, взятого для растворителя данного люминофора, т. е. соответствующим карбонатом. Эта карбонатная оболочка должна быть достаточно толстой (не менее 3 *мм*) и держится лишь на неглазурованных тиглях [12]. При употреблении по методу Жирова асбесто-щелочной набойки в силу ее шероховатости и стойкости расход карбоната на оболочку значительно снижается и вполне достаточен слой толщиной 1 *мм*, и только у дна доходящий до 3—5 *мм*. Очень удобно наносить карбонатную оболочку, насыпая на дно тигля несколько граммов карбоната и затем пальцем при вращении тигля выглаживая всю внутреннюю поверхность. Затем производится засыпка тигля готовой массой, которую следует тщательно прессовать. Поверх массы насыпается слой чистого основания толщиной в 5 *мм* и тигель закрывается либо пробкой из набоечной массы, либо кружочком асбеста, несколько большим диаметра тигля, смоченным слабым раствором жидкого стекла, и тигель наглухо замазывается. В асбесте делаются 2—3 небольших дырочки и готовый наполненный тигель слегка обжигается очень осторожно на маленьком пламени со стороны асбестовой крышки, только для высушивания последней. После этого люминофор готов к прокалке (рис. 48) [105].

По Майеру пользуются шамотовыми тиглями и выкладывают их изнутри слоем окиси магния, цементированной жидким стеклом или коллоидальной кремнекислотой [290].

При серийных работах желательно делать на тиглях пометки, например силикатом кобальта.

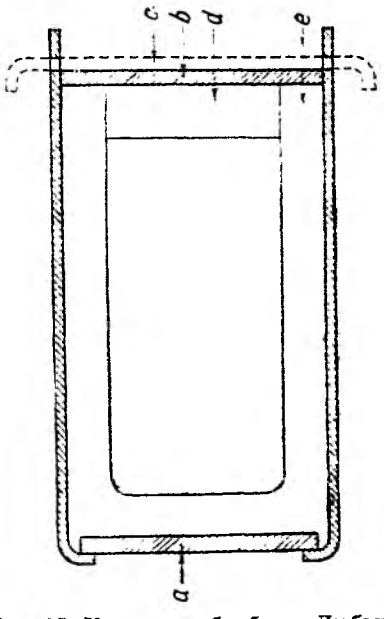


Рис. 47. Калильная бомбочка Любанского:

a — донный кружок, *b* — запирающий кружок, *c* — запирающая проволочка, *d*—пробка из набоечной массы, *e* — пробка.

Для этого сливают растворы жидкого стекла и соли кобальта и полученной густоватой массой пишут на тигле, а затем это место сильно прокаливают на паяльной горелке. Получается черная, несмываемая и нестираемая, огнеупорная надпись.

Хотя Роде в своей статье [340] о промышленном изготовлении люминофоров указывает, что можно одновременно загружать 20 *кг*, но по личному опыту, как и по некоторым указаниям Ванино, мы не можем согласиться с этим количеством. Уже при количествах в 100 *г* и выше часто получаются препараты, неравномерно прокаленные и в своих разных частях светящиеся различными цветами. Поэтому для получения больших количеств лучше производить прокалку

сериями в небольших тиглях емкостью от 30 до 100 *г* люминофора. Обычным одновременно прокаливаемым количеством является 40 *г*, и на этот вес и рассчитана рецептура.

Что же касается печей для прокаливания, то наилучшими являются электрические печи. К выбору электропечи следует подходить осмотрительно. К печам для работ по люминесценции должны предъявляться три условия:

1) достаточно высокая температура [1],

2) способность к многочасовой беспрерывной работе без перемены частей,

3) удобство регулирования температуры.

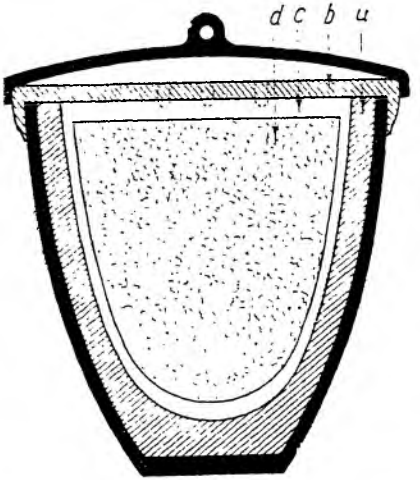


Рис. 48. Тигель с карбонатной оболочкой, снаряженной к прокаливанию щелочноземельных сульфидов:

a — набойка, *b* — асбест, *c* — карбонатная оболочка, *d* — люминофор.

Поэтому наиболее подходящими будут электропечи сопротивления: до 1000°—нихромовые, хромалевые, до 1500° — платиновые и выше 1500°—молибденовые или вольфрамовые (в атмосфере инертного газа). Криптоловые же печи после каждой прокалки требуют ремонта и непригодны для систематической работы. Наилучшим же разрешением этого вопроса были бы электропечи с накаливаемым полупроводником (MgO, ZrO_2). Вообще следует сказать, что проблема лабораторных печей для температур 1200—2000° еще не разрешена удовлетворительно [2].

По конструкции нужны печи и тигельные, и муфельные. Последние незаменимы при массовой и серийной работе, но в них следует делать вертикальный (а не горизонтальный, как обычно) ход для газов.

Из газовых печей рекомендуются печи Гемпеля, Перро и Рослера, но автору с ними не приходилось работать.

Для прокалки небольших количеств можно пользоваться керосиновыми или бензиновыми паяльными горелками. Более удобны керосиновые с насосом и вертикальной горелкой. Во многих случаях обычные горизонтальные горелки весьма просто могут быть переделаны в вертикальные. Емкость резервуара не меньше 1 *л*. Горелки с насосами удобны еще и в том отношении, что допускают некоторую регулировку пламени.

---

[1] Измерение температур лучше всего производить при помощи термометра платина—платина-родий.

Достаточно удобны во многих случаях конусы Зегера.

[2] См. также В. С. Веселовский, И. В. Шманенков, Нагревательные приборы в лабораторной практике (1938).

Однако достигнуть нужной температуры без соответствующих приспособлений вследствие потерь на лучеиспускание довольно затруднительно. Поэтому Жировым была разработана весьма несложная муфельная насадка, позволяющая получать температуры, близкие к началу белого каления. Из широкой водопроводной трубы ($d = 10$ *см*) отрезается кусок длиной около 15—20 *см* и с одного конца заворачивается флянцем внутрь так, чтобы осталось круглое отверстие, точно подходящее для свободного введения в него горла паяльной горелки. Сбоку приклепывается стержень для зажимания насадки в штатив. На расстоянии 3—5 *см* от флянца в кожухе делаются три равноотстоящие отверстия диаметром в 3—5 *мм* для ввода внутрь кожуха фарфорового треугольника или проволоки для поддержания тигля. Сверху на насадку приспособляется конус (лучше с откидным шарниром), в котором делается выпускное отверстие для газов диаметром 1,5—2 *см*. Внутри насадка и конус выкладываются толстым асбестом, пропитанным жидким стеклом. Конусную крышку, для того чтобы асбест лучше держался, хорошо немного (5 *мм*) забортовать внутрь. После футеровки насадка прожигается сначала слабо, а потом на полном огне горелки (рис. 49).

Более просто эта насадка может быть изготовлена из куска асбестового картона, обшитого листовым железом и снабженного внутри для поддержки тиглей конической проволочной спиралью. Однако такие насадки весьма недолговечны.

В муфельных насадках можно за один прием прокаливать не свыше 50 *г*. Для больших количеств проще всего пользоваться примитивными печами на древесном угле с дутьем. Роде для промышленного получения люминофоров рекомендует пользоваться печами с несколькими форсунками и прокаливание производить в гессенских тиглях. Однако автору из личного опыта известно, что эти тигли очень сильно шлакуются и загрязняют люминофоры.

О б р а б о т к а л ю м и н о ф о р о в. В заключение следует сказать еще об обработке готовых люминофоров. Измельчение можно производить либо в стеклянных, фарфоровых, кварцевых, яшмовых, агатовых ступках, либо в фарфоровых шаровых мельницах. Для просеивания же следует пользоваться шелковыми ситами, но ни в коем случае не металлическими. Откалывание негодных частей массы производится либо фарфоровым, либо никелевым инструментом. Допускается также хорошо хромированная сталь.

Последней стадией прокаливания люминофоров являются охлаждение и извлечение препарата. Для щелочноземельных сульфидов прежде всего следует отметить, что при изготовлении их из тиосульфатов объем вещества сильно уменьшается, и вообще введение влажных смесей приводит к получению люминофоров, растрескивающихся на кусочки.

Обычно рекомендуемым методом является быстрое охлаждение препарата, что может быть достигнуто разными приемами. Так, Вентиг рекомендует ставить тигель на холодную металлическую плиту. Рекомендуется, вскрыв тигель еще раскаленным, прямо вы-

бросить его содержимое в ступку и начать растирание в горячем состоянии. Автором применялся такой прием. Тигель вскрывался в самой печи, вытаскивался щипцами и содержимое его выбрасывалось в специальную, никелированную коробку, снаружи охлаж-

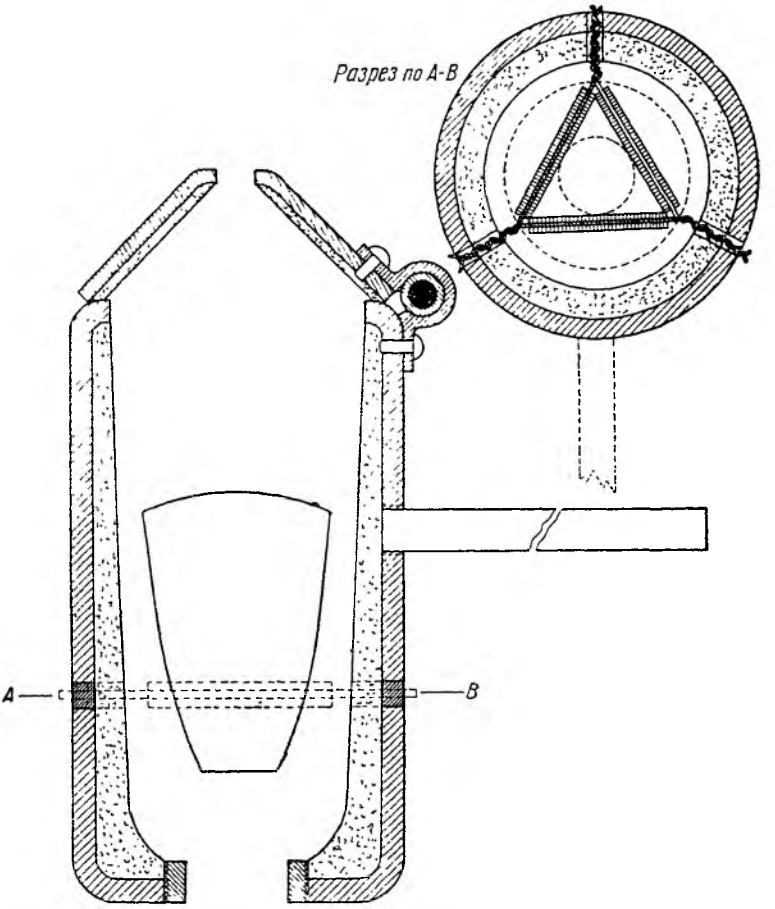


Рис. 49. Муфельная насадка

даемую водой, и тут же в раскаленном состоянии вещество измельчалось на кусочки величиной с горошинку. При вынимании ZnS и открывании тигля в него следует бросить кусочек серы, накрыть холодной пластинкой и поставить быстро охлаждаться. Чрезмерное охлаждение, например жидким воздухом, твердой углекислотой, по Ленарду, дает полностью отрицательный эффект — препарат получается стекловидным и не светится.

В разрез с этим идут наблюдения Брето [157], рекомендующего, напротив, медленное охлаждение. К этому мнению вынужден, в разрез с общим мнением, также присоединиться и автор. Медленное охлаждение исключительно благоприятно для получения люминофоров большой длительности свечения (Ca—Sr—BaS). В таких случаях последние полчаса постепенно нужно снижать температуру и оставлять тигель охлаждаться внутри печи. Это обстоятельство может быть объяснено тем, что необходимо дать время на кристаллизацию, особенно для веществ трудно кристаллизующихся.

В тех случаях, когда люминофор имеет явно кристаллическое строение (например, ZnS), более выгодно быстрое охлаждение, препятствующее образованию очень крупных кристаллов, обладающих макрокристаллическим строением. В случае же Ca—Sr—BaS необходимо образовавшемуся крупному центру фосфоресценции дать время закристаллизоваться, учитывая, что деформации его решеток все равно будут произведены имеющимся активатором. Тиде в ряде своих работ [415, 426] особо подчеркивает необходимость медленного охлаждения в случае изоморфизма кристаллических решеток активатора и растворителя.

Изготовленный люминофор по охлаждении немедленно исследуется на способность к свечению и под облучением ультрафиолетовыми лучами тщательно отбираются все кусочки и частички, которые не светят или же светят нежелательным цветом. Обычно люминофор после выбрасывания из тигля имеет форму усеченного конуса. В таком случае с него скребком снимают верхний слой, соприкасавшийся с тиглем или набойкой, и обрабатывают лишь оставшееся. Поэтому более удобным является измельчение люминофора уже после окончательного остывания. Появляющийся при этом гасящий трибоэффект в большинстве случаев может быть уничтожен нагреванием.

Очень удобно нагревать тонкий порошок люминофора, помещая его нетолстым слоем в кварцевые или фарфоровые лодочки (весьма хороши плоские квадратные или чашечные), при размешивании на плоской электрической печи-плитке, при 500° (максимум 700°), в течение нескольких минут и до часа. Конец операции узнается по своеобразному изменению рыхлости порошка; он как бы скатывается в комочки и приобретает свой прежний цвет (если был раньше слегка окрашен). Цвет, получившийся по растирании, исчезает, яркость же возвращается.

Глава VII

РАБОЧИЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К вспомогательным материалам относятся все те препараты, которые непосредственно не участвуют в создании люминесцирующей системы, тогда как рабочие материалы вводят в состав люминофора те или иные компоненты. Но обе категории еще не дают в итоге готового люминофора, и их изготовление относится к числу предварительных операций.

§ 1. Вспомогательные материалы

К вспомогательным реактивам и материалам следует отнести следующие:

дестиллированная вода;
кислоты HNO_3, HCl, H_2SO_4, CH_3COOH;
щелочи KOH, NaOH;
аммиак NH_3;
сероводород H_2S;
сульфид аммония NH_4S;
углекислота CO_2
карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$;
перекись водорода H_2O_2;
этиловый спирт C_2H_5OH;
этиловый эфир $(C_2H_5)_2O$;
сероуглерод CS_2;
анилин $C_6H_5NH_2$;
асбест;
фильтровальная бумага

Для получения вспомогательных реактивов в большинстве случаев годится обычная химическая аппаратура, стеклянная и фарфоровая, лучше уже бывшая некоторое время в работе.

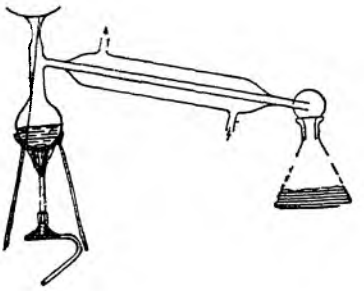


Рис. 50. Дестилляция воды по Томашеку.

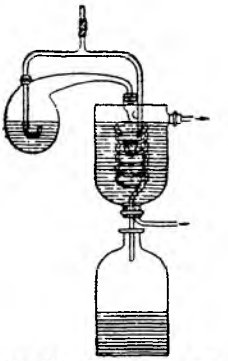


Рис. 51. Дестилляционный аппарат Калещинского.

Дестиллированная вода. На чистоту дестиллированной воды для кристаллизации, промывки и т. п. следует обратить особое внимание [69]. Ни в коем случае нельзя пользоваться водой, получаемой из перегонных кубов с металлическими холодильниками. Вообще лучше всего пользоваться только стеклянным аппаратом, у которого трубка или змеевик холодильника кварцевые. Методы работы обычные, т. е. вода слегка подкрашивается щелочным раствором перманганата и собираются лишь средние фракции.

Для получения небольших количеств удобен цельнопаянный стеклянный аппарат по Томашеку. Для больших количеств хорош непрерывно работающий стеклянный аппарат Калещинского, рекомендованный Верховским, или же еще более удобный аппарат, описанный в книге «Техника физического эксперимента» [1], работающий

[1] ГИЗ, 1929; под редакцией акад. А. Ф. Иоффе, стр. 19—20.

автоматически и дающий при емкости шара A=500—700 *мл*, около 1 *л* воды в час. Детали устройства см. «Техника физического эксперимента» (рис. 50—52).

Азотная кислота. Томашек [69] рекомендует обычную химически чистую азотную кислоту несколько раз перегнать, отбрасывая первую треть перегона. Следует учесть то обстоятельство, что согласно наблюдениям Урбана и автора высококонцентрированная HNO_3 способна увлекать с собою какие-то соединения железа, притом в довольно значительных количествах. Поэтому перегонять лучше кислоту, несколько разбавленную, d = 1,3—1,4 [1].

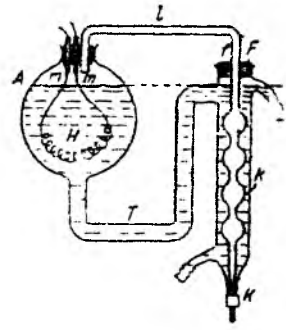


Рис. 52. Дестилляционный аппарат Иоффе.

Соляная кислота. По Томашеку [69] кислота очищается добавлением нескольких кристаллов $KMnO_4$, разбавлением, нагреванием и последующей перегонкой с отбросом первой порции дестиллата. Поскольку же соляная кислота способна в значительной степени увлекать соли железа и мышьяка, лучше приготовлять ее в лаборатории из H_2SO_4 и NaCl. Хлороводород промывается в склянке Тищенко концентрированной соляной кислотой и пропускается через фильтр из стеклянной ваты, длиною около полуметра [2].

Серная кислота [69]. Применима химически чистая серная кислота, имеющаяся в продаже, и только при повышенном содержании металлов необходима дополнительная перегонка [3].

Углекислота [69]. Углекислоту желательно получать прямо из баллона с жидким газом. При отсутствии баллонов, CO_2 получают из чистого белого мрамора и разбавленной HNO_3, очищая газ пропусканием через раствор $KMnO_4$, воду и фильтр из стеклянной или обычной ваты длиной 0,5—1 *м*. Трубка для фильтра должна быть достаточно широкой (d = 2 *см*) [4].

Сероводород [69,89,105]. Получать сероводород обычными способами из FeS и кислот не рекомендуется, так как остаются следы железа. Томашек рекомендует получение из BaS и разбавленной HCl с последующим промыванием водой и пропусканием через фильтр из стеклянной ваты. Андреев рекомендует пользоваться K_2S, Na_2S. Можно с известными предосторожностями пользоваться также остатками от получения фосфоресцирующих сульфидов, но лучше H_2S получать по модифицированному автором

---

[1] Карякин, Чистые химические реактивы, стр. 228; Палаузов, Химические реактивы, стр. 247.
[2] Карякин, l. c. стр. 286; Палаузов, l. c. стр. 263.
[3] Карякин, l. c. стр. 265; Палаузов, l. c. стр. 253.
[4] Карякин, l. c. стр. 74; Палаузов, l. c. стр. 221.

методу Лидова[1] — действием олеонафта (или вообще тяжелых нефтяных масел) на расплавленную и нагретую почти до кипения серу в аппарате, изображенном на рис. 53.

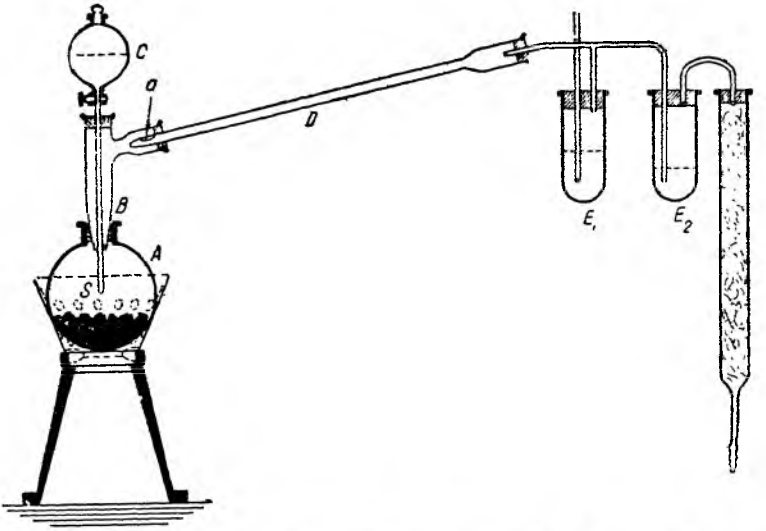


Рис. 53. Аппарат для получения сероводорода по методу Лидова.

Получение H_2S осуществляется следующим образом. Черенковая сера в мелких кусочках помещается к круглодонную, короткогорлую колбу *A*, занимая не свыше $^1/_8$—$^1/_4$ ее объема. В горло колбы вставляется рогатый форштосс *B*, прямое горло которого соединено с капельной воронкой *C*, содержащей олеонафт или вазелиновое масло, а наклонное — с обратным воздушным холодильником *D*, представляющим собою стеклянную трубку 50 *см* длины и 10—15 *мм* диаметром. У ввода холодильника в форштосс сделано боковое отверстие *a*, чтобы холодильник не засорял пути H_2S продуктами перегонки. Холодильник соединен параллельно с двумя промывалками, сделанными из 40-*мм* пробирок. Первая промывалка E_1 является предохранительной; вводящая трубка ее кончается сейчас же у пробки, а выводящая погружена до дна. Она малого диаметра, большой высоты и сообщается непосредственно с атмосферой. Вторая, нормальная промывалка E_2, как и первая, наполнена тоже вазелиновым маслом и снабжена короткой предохранительной трубкой. Из нее сероводород поступает в фильтрующую трубку с ватой *F*. Работает аппарат почти автоматически. Колбу на воронке Бабо подогревают, сера плавится, затем подогревается до начала слабой возгонки и потом из капельной воронки добавляется масло.

[1] А. Лидов, Ж. Р. Х. О., *13*, 514 (1881).

Очень чистый сероводород получается по методу Тиде и Шлеede синтезом из электролитического водорода и кипящей чистейшей серы. При быстром охлаждении получается выход до 62% по объему. Для получения люминофоров, активированных металлами, H_2S, изготовляемый по методу Лидова, вполне пригоден [1].

Перекись водорода [105]. Для большинства целей вполне достаточен продажный 30%-ный пергидрол. В некоторых случаях удобно пользоваться кристаллогидратами перекисей щелочных земель, а для ответственных работ получать слабую H_2O_2 самому из перекиси бария [2].

Щелочи NaOH, KOH [3]. Из имеющихся в продаже сортов едких щелочей можно брать, да и то лишь с известной осторожностью, химически чистые щелочи в палочках производства лучших мировых фирм. К сожалению, требования, предъявляемые по ОСТ № 4872, даже к химически чистым препаратам совершенно недостаточны для люминесцентных работ. Поэтому наилучшим методом будет получение щелочей прямо из соответствующих свободных металлов. Для этого в платиновой или же фарфоровой, золоченой или платинированной чашке, металлический K или Na оставляют стоять в эксикаторе или колоколе над сосудом с водой. Аппарат снабжается газоотводной трубкой с натронной известью. Очистка же NaOH и KOH кристаллизацией довольно хлопотлива. Эти щелочи имеют довольно ограниченное применение в технологии люминесцирующих веществ и, где возможно, заменяются аммиаком.

Аммиак [69]. Томашек рекомендует аммиак получать перегонкой имеющегося в продаже химически чистого реактива. Проще его выделить приливанием нашатырного спирта к кускам едкой щелочи и поглощать в соответствующе устроенном и охлаждаемом аппарате.

По Рихардсу, Кетеру и Тиде [4] абсолютно чистый NH_3 получается перегонкой щелочного раствора NH_4HSO_4, предварительно обработанного перманганатом для окисления органических примесей.

Как и во всех прочих случаях работы с газом, аммиак фильтруется через вату [5].

Сульфид аммония. Получается обычным путем при охлаждении. Можно пользоваться для его получения и обычным чистым аммиаком [6].

Карбонат аммония [105, 12]. Наилучшим способом является получение $(NH_4)_2CO_3$ пропусканием соответствующе очищенной CO_2 в раствор аммиака. Имеющийся в продаже реактив

---

[1] Карякин, l. c. стр. 119; Палаузов l. c. стр. 228, 283.
[2] Карякин, l. c. стр. 116; Палаузов, l. c. стр. 276.
[3] О получении чистого NaOH см. Easley, Am. Soc. 31, 1217 (1909), KOH — Richards, Mueller, Z. an. Ch. 53, 425 (1907).
[4] Richards, Köther, Tiede, Z. an. Ch., 61, 323 (1909); также Moser, Herzner, Monatshefte f. Ch., 44, 115 (1923).
[5] Карякин, l. c. стр. 25; Палаузов, l. c. стр. 217.
[6] Карякин, l. c. стр. 47; Палаузов, l. c. стр. 34.

даже марки «ч. д. а.» (а иногда и «х. ч.») содержит значительные количества Fe и других металлов, от которых можно освободиться следующим образом.

Продажный $(NH_4)_2CO_3$ на холоду растворяется в равных объемах воды и аммиака и насыщается H_2S. Затем раствор доводят до кипения, оставляют охлаждаться на несколько часов и фильтруют 2 раза с промежутком в сутки. После этого к нему добавляется небольшое количество свежеосажденного чистого $BaCO_3$ и раствор оставляют стоять 2—3 дня, затем осторожно декантируют и фильтруют.

Для получения углекислого аммония в кристаллическом состоянии можно пользоваться методами, описанными у Борнемана [1].

Спирт этиловый должен удовлетворять ОСТ 116. Для большей уверенности его лучше перегнать или хотя бы фильтровать, так как спирт хранится на заводах обычно в железных мерниках и бочках и почти всегда содержит взвешенную муть [2].

Эфир этиловый должен соответствовать требованиям советской фармакопеи для медицинского эфира [3]. К нему относятся те же примечания, что и к спирту [4].

Сероуглерод [5]. В технологии люминесцирующих веществ сероуглерод применяется почти исключительно для кристаллизации серы и селена и добывания сульфидов. Обычный технический сероуглерод последовательно промывается NaOH, водой, перманганатом (до постоянной окраски), опять водой, затем взбалтывается со ртутью, сушится $CaCl_2$ и ректифицируется с соблюдением особых предосторожностей в силу очень низкой точки воспламенения его паров. Этим он весьма неудобен и может быть для серы полностью заменен анилином.

Анилин [105] представляет собой наилучший растворитель для серы. Для этих целей вполне пригоден технический анилин, соответствующий ОСТ 504. Для работы его необходимо высушить над KOH и употреблять в свежеперегнанном виде [6].

Асбест [105]. Асбест находит широкое применение при прокаливании люминофоров. Технический асбест всегда содержит значительное количество железа и поэтому подлежит очистке, производимой следующим образом. Асбестовый картон (наилучшие белые сорта) расщепляется на мелкие кусочки и заливается на 2—3 дня концентрированной соляной кислотой. Затем кашица переносится в парусиновый мешок, избыток кислоты отжимается и асбест промывается проточной водой, для чего проще всего подвязать мешок к водопроводному крану. Затем мешок отжимается, сушится и асбест, если нужно, прокаливается. Часто необходимо операцию повторять 1—2 раза. Подобным образом могут быть обработаны также и от-

[1] «Неорганические препараты», стр. 113—114.
[2] Палаузов, l. c. стр. 364.
[3] Справочник «Фармацевтические препараты», стр. 357.
[4] Палаузов, l. c. стр. 366.
[5] Карякин, l. c. стр. 536; Палаузов, l. c. стр. 284.
[6] Палаузов, l. c. стр. 310.

ходы от прокалки (остатки щелочной набойки). Для более ответственных работ применяется специальный асбест для тиглей Гуча.

Фильтровальная бумага [105]. Следует, как правило, пользоваться только обеззоленными фильтрами. В случае же необходимости обеззоливание можно производить в лаборатории при помощи смеси соляной и азотной кислот, наполовину разбавленной водой. Применение плавиковой кислоты не необходимо. Золу беззольных фильтров следует испытывать на присутствие Fe, Cu и Pb. Применения фильтровальной бумаги в большинстве случаев можно избежать, пользуясь стеклянными фильтрами Шотта (№ 4), которые исключительно удобны и во многих случаях совершенно незаменимы. Каждый фильтр Шотта должен употребляться только лишь для определенных работ и в процессе очистки ни в коем случае не смешиваться с другими и не заменяться. Для этого на них делают плавиковой кислотой или NH_4HF_2 соответствующие пометки; мыть фильтры следует азотной кислотой.

Уксусная кислота. Вполне пригодна реактивная уксусная кислота, подвергнутая дополнительной ректификации [1].

§ 2. Рабочие материалы

К рабочим материалам следует отнести все те реактивы, из которых получаются основания для растворителей, а также и плавни. Кроме того, сюда же относятся и соединения, дающие анионную часть растворителя. Таким образом рабочие реактивы сводятся в основном к солям металлов I и II групп и некоторым иным препаратам.

Для растворителей, как правило, следует употреблять нитраты (если в люминофор вводится катион) или аммонийные соли (для аниона). Это объясняется тем, что в результате осаждений или кристаллизаций получаемое основание растворителя будет загрязнено лишь нитратом аммония, во-первых, легко отмываемым, а во-вторых, в крайнем случае не менее хорошо удаляемым относительно слабым прокаливанием.

Применению нитратов и солей аммония в некоторых случаях препятствует то обстоятельство, что данные соли плохо кристаллизуются. Поэтому вместо них (как например, для Zn) применяют иные соли, для чего наиболее подходят сульфаты или соли натрия, но не калия.

Соли щелочноземельных металлов и магния. *а) Очистка по методу Ленарда—Клатта* [257]. Исходным материалом являются продажные карбонаты максимальной чистоты, растворяемые в разбавленной азотной кислоте. Жидкость нагревается до кипения и полного удаления CO_2. Кипящий раствор смешивается со взвесью соответствующей гидроокиси в воде, оставляется стоять до полного отстаивания и фильтруется. Затем раствор нагревают почти до кипения и в него пропускают струю CO_2 до полного

[1] Палаузов, l. c., стр. 314.

осаждения карбоната и фильтруют. Фильтрат перерабатывается на соответствующее основание. Чистота phosphodepuratum.

Более чистый препарат получается, если исходный нитрат обрабатывается в теплом состоянии H_2S, фильтруется, и далее поступают, как выше указано. Чистота близка к phosphopurum.

б) Очистка по методу Тиде-Римера [69]. Карбонат растворяется в HNO_3, подщелачивается аммиаком, обрабатывается $(NH_4)_2S$, затем кусочками фильтровальной бумаги и фильтруется через мембранный фильтр или слой чистейшего карбоната. Фильтрат несколько упаривают и повторяют осаждение, затем осаждают карбонатом аммония в присутствии аммиачных солей. Осадок основательно промывается и растворяется в свежеперегнанной HNO_3 (но не до полноты), фильтруется и многократно кристаллизуется. Потом слабо аммиачный раствор нитрата подвергают по Шайфеле электролитической очистке в течение нескольких дней при 4 V и 0,01 A между чистейшими платиновыми электродами. Чистота phosphopurissimum.

в) Очистка по методу Шлемера [379]. 200,0 *г* $CaCl_2$ растворяют в воде, прибавляют немного аммиака, подвергают 2-часовому электролизу, подкисляют соляной кислотой и приливают раствор 3,0 *г* щавелевой кислоты, доводят до кипения и по каплям приливают 5%-ную NH_4OH до полного осаждения. Жидкость оставляют стоять на день, фильтруют, осаждают избытком $(NH_4)_2CO_3$, дают день стоять, фильтруют и сушат $CaCO_3$ на водяной бане. Карбонат при желании может быть переведен в любую соль. Чистота — средняя, ближе к phosphopurum, чем к phosphopurissimum.

г) Очистка по методу Жирова. В качестве исходного сырья можно брать даже технические препараты или растворенные в технической кислоте карбонаты. При менее ответственных работах можно брать хлориды, но только для кальция и стронция, а не бария или для смесей, его содержащих. В случае применения кальция исходят из мрамора (чистого, белого и без прожилок), который берут в избытке, и по нейтрализации кислоты оставляют в течение нескольких дней в спокойном месте. Затем осторожно декантируют прозрачный отстой, подкисляют его кислотой (для хлоридов — соляной, для нитратов — уксусной) и, наконец, насыщают сероводородом до полного осаждения, кипятят до удаления запаха H_2S и фильтруют в горячем виде. По охлаждении к жидкости приливают 3%-ную перекись водорода в количестве около $^1/_{20}$ объема и кипятят до полного разрушения ее и прекращения газоотделения, потом фильтруют и осаждают достаточным избытком $(NH_4)_2S$, кипятят довольно продолжительное время и опять фильтруют. Остановившись на этой стадии и выкристаллизовав препарат, получают чистоту phosphodepuratum.

Для достижения следующей степени чистоты очистку продолжают. После осаждения H_2S и фильтрования к фильтрату прибавляют гидроокись соответствующего металла (или в крайнем случае аммиака) в количестве около 10% по весу и кипятят несколько часов

до постоянного посерения осадка (в случае значительного загрязнения сырья), что говорит за необходимость вторичного повторения операции. Если осадок окажется совершенно белым, то жидкость фильтруют и вполне охлажденный фильтрат насыщают CO_2 до растворения вначале образующегося осадка (если избыток исходных гидроокисей невелик). Затем жидкость кипятят до полного удаления CO_2 и нейтральной реакции и фильтруют. Фильтрат выпаривают до кристаллизации и кристаллы повторно еще раз кристаллизуют. Чистота phosphopurum.

Чистота phosphopurissimum получается при дополнительном применении электролиза между платиновыми электродами при напряжении 2 V и силе тока в 0,1 A в течение не менее 24 час.

При очистке же нитрата магния процесс несколько видоизменяется. Нитрат можно заменять сульфатом, гидроокиси при очистке заменяют окисью магния. Для достижения чистоты phosphopurum раствор после всех операций оставляют на день-два над блестящими кусочками металлического магния, фильтруют и повторяют еще раз операцию с магнием, после чего препарат кристаллизуют.

При необходимости произвести очистку препаратов от сопутствующих примесей металлов той же группы, для стронция производят обработку раствором $SrSO_4$ и кристаллизуют нитрат из разбавленной HNO_3. Барий в силу малой растворимости нитрата хорошо очищается одной кристаллизацией.

Кристаллы $Ca(NO_3)_2$ всегда получаются желтоватыми от органических загрязнений и поэтому требуют применения специальных приемов очистки. Для получения совершенно белых кристаллов раствор $Ca(NO_3)_2$ обрабатывают 5% по объему HNO_3 и медленно упаривают до начала выделения пены и окислов азота, после чего упаривание прекращают и густую жидкость охлаждают. Охлажденную жидкость смешивают со спиртом 96° ($^1/_3$ по объему), сильно и тщательно размешивают, производят затравку кристаллами, кристаллизуют при охлаждении водой и сильном размешивании в течение получаса. Затем оставляют стоять на ночь, отсасывают и промывают спиртом.

Соли цинка. *а*) *Очистка по методу Томашека* [69]. В раствор $ZnSO_4$ в пятикратном количестве воды по добавлении аммиака пропускают H_2S до умеренного помутнения. Затем фильтруют через мембранный фильтр (или обычный, но с добавлением кусочков фильтровальной бумаги), фильтрат осаждают, подвергают электролизу при 2 V и 0,05 A, между Pt-электродами и вновь фильтруют. Чистота по Томашеку phosphopurissimum.

б) *Очистка по методу Богоявленского*. Металлический цинк по возможности нацело растворяют в соляной кислоте, раствор фильтруют, разбавляют водой, нагревают и осаждают сероводородом. Отфильтровав осадок, кипятят до удаления сероводорода, окисляют бромом и HNO_3, обрабатывают избытком аммиака, вновь фильтруют и упаривают до кристаллизации аммиачного соединения. Кристаллы отсасывают и нейтрализацией H_2SO_4 переводят в двойную аммиачную соль. Чистота несколько выше phosphodepuratum.

Сходный метод (но без перевода в двойную соль) был патентован [1].

в) Очистка по методу Сингаловского [48]. Окись цинка предварительно прокаливается около 800—850°, промывается водой и растворяется в разбавленной кислоте, взятой с некоторым избытком. Затем ставится на 20 час. с кусочками металлического Zn, после чего отфильтровывается, фильтрат кипятят с разбавленной перекисью водорода и обрабатывают чистой окисью цинка. Для хлорида можно производить окисление газообразным хлором.

После добавления H_2O_2 жидкость кипятят, дают отстояться и фильтруют. Фильтрат подкисляют и упаривают до кристаллизации. Кристаллы растворяются в воде, раствор окисляется небольшим количеством азотной кислоты и осторожно насыщается чистым аммиаком. Затем к теплому еще раствору прибавляют немного желтого $(NH_4)_2S_5$ (на 1 *кг* около 50 *мл*), дают отстояться, декантируют и фильтруют через мембранный фильтр. Чистота phosphopurum.

г) Очистка по методу Эйнига [189]. Эйниг предлагает специально для получения сульфида цинка для целей фосфоресценции пропускать сероводород под небольшим давлением достаточно сильной струей в нагретый до 50° раствор $ZnSO_4$. Наилучший эффект получается, если концентрация образующейся в результате реакции H_2SO_4 не будет превышать 2%. Для этого пользуются 7%-ным раствором $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в воде и получают по данным Эйнига хорошо фильтрующийся, кристаллический ZnS. В связи с этим Эйниг предлагает и несколько своеобразную очистку цинковых солей, заключающуюся в том, что предварительно производят при помощи H_2S или $(NH_4)_2S$ незначительное осаждение ZnS. Через некоторое время жидкость нагревают, и тогда происходит осаждение металлов сероводородной группы. Металлы же группы сульфида аммония не осаждаются при получении ZnS по вышеописанному методу, а остаются в растворе H_2SO_4. По данным Эйнига полученный ZnS абсолютно не светится, т. е. получается чистота phosphopurum или выше.

д) Очистка по методу Шлемера [379]. Растворяют 50,0 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в десятикратном количестве чистейшей воды с прибавлением нескольких капель H_2SO_4. Затем по каплям прибавляют 2 *мл* разбавленного (1 : 10) раствора желтого сульфида аммония. При этом получается помутнение, после чего прибавляют около 10 *мл* 5%-ного NH_4OH в количестве немного большем, чем требуется для нейтрализации. Раствору дают стоять, фильтруют, добавляют 25% NH_4OH до полного растворения выпавшего осадка и при сильном размешивании приливают по каплям 2 *мл* разбавленного $(NH_4)_2S$. После некоторого времени стояния раствор фильтруют, нейтрализуют H_2SO_4, подвергают в течение 1 часа электролизу при 2 V, делают аммиачно-щелочным, дают постоять 1 час и фильтруют. Чистота phosphopurissimum.

---

[1] Английский патент 201922 (1923).

е) Очистка по методу Гольбрейха [99]. Предложенный Ю. В. Гольбрейхом метод является модификацией способа Эйнига с тем отличием, что производимая посредством H_2S очистка не требует повышенного давления сероводорода. Способ основан на том, что почти все загрязняющие цинковые соли примеси, кроме железа и марганца, выпадая в виде сульфидов MeS, имеют величину произведения растворимости $L_{MeS} < L_{ZnS}$. Поэтому Fe и Mn должны быть удалены иным методом, который, однако, автором способа не указывается.

Цинковые соли применяются в виде двойного сульфата $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2$, ибо присутствие ионов аммония облегчает фильтрование сульфида. Исследовалось три варианта. Первый наиболее обычный, применялся многими экспериментаторами и заключается в том, что в раствор вводится сразу незначительное количество H_2S. Второй и третий варианты были основаны на принципе постепенного увеличения концентрации $[S'']$ в растворе. Это можно сделать двумя способами: либо увеличивая концентрацию H_2S (C), либо уменьшая кислотность при $C = \text{const}$. Последнее достигалось путем постепенного введения NH_4OH.

Практически по второму варианту пипеткой вводят по каплям насыщенный раствор H_2S в воде. Осадок появляется лишь через некоторое время.

Наиболее совершенным оказался третий вариант, при котором раствор цинковой соли подкисляют H_2SO_4 до нормальной кислотности (pH = 0) и затем вводится сероводород, концентрация которого должна быть примерно 0,004 *м* в 1 *л* раствора. Через 10—15 мин. после введения H_2S кислотность раствора постепенно понижается нейтрализацией NH_4OH, который вводят отдельными порциями, все время уменьшающимися, с таким расчетом, чтобы каждые 5 мин. кислотность понижалась вдвое. После каждого приливания раствор тщательно перемешивают, и при наступлении нейтральной реакции процесс заканчивается.

ж) Очистка по методу Жирова. Металлический цинк растворяют в разбавленной серной кислоте и оставляют стоять трое суток. Затем отфильтровывают, подкисляют соляной кислотой и осаждают примеси сильной струей сероводорода при кипячении. Осадок отфильтровывают усредняют аммиаком и прибавляют сульфат аммония в количестве, необходимом для получения двойной соли. Затем обрабатывают, как и при щелочноземельных нитратах, перекисью водорода, кипятят и в кипящий раствор добавляют окись цинка. Жидкость держат при температуре 60—80° несколько часов и фильтруют. Выкристаллизовывая двойную соль, получают препарат phosphodepuratum.

Для дальнейшего очищения сульфат аммония очищают отдельно и вводят позже. На обработанный окисью цинка фильтрат действуют сернистым аммонием, как по методу Сингаловского, фильтруют, насыщают CO_2, кипятят и опять фильтруют. Фильтрат при кипячении обрабатывают чистейшей цинковой пылью (реакция слабо щелочная), фильтруют, добавляют сульфат аммония и воду до полного

растворения, оставляют стоять на трое суток над блестящим металлическим химически чистым цинком, опять фильтруют и кристаллизуют двукратно двойную соль. Чистота phosphopurum.

Хлорид и нитрат цинка хорошо растворимы в спирту. В 1 *л* при 25° растворяется 140,8 *г* $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2$.

з) Прочие методы очистки. По Камму [251] очистка производится оставлением раствора $ZnSO_4$ при температуре 60—80° в течение нескольких дней над металлическим Zn. От железа освобождаются посредством H_2O_2. Для чистоты phosphopurissimum очистка явно недостаточна. Об очистке от кадмия см. стр. 307.

Тиде [410] предлагает адсорбционный метод очистки через Al_2O_3 (так называемая хроматография).

Соли кадмия. *а) Очистка по методу Сингаловского* [48]. Металлический кадмий растворяется в разбавленной азотной кислоте, взятой в недостаточном количестве, фильтруется и упаривается до кристаллизации. Кристаллы растворяют в воде и еще раз обрабатывают металлическим кадмием. Очистка до чистоты phosphodepuratum. Получаемый препарат подозрителен по содержанию меди.

б) Очистка по методу Жирова [106, 108]. Металлический кадмий растворяется в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте, взятой в недостаточном количестве. Азотная кислота нейтрализуется аммиаком и обрабатывается сначала H_2O_2, затем $(NH_4)_2S$. Жидкость нагревается до кипения, фильтруется и обрабатывается аммиаком до почти полного растворения гидроокиси, после чего фильтруется вновь. Фильтрат фракционированно осаждают чистейшим NaOH, гидроокись промывают горячей водой, растворяют в слабой кислоте (с некоторым недостатком последней), кипятят и фильтруют. Фильтрат оставляют стоять несколько суток над порошкообразным кадмием, фильтруют и трижды перекристаллизовывают. Чистота phosphopurum. Для достижения phosphopurissimum необходим электролиз в слабощелочной, а потом в слабокислой среде.

Нитрат и хлорид хорошо растворимы в спирту [1].

Соли алюминия. *а) Очистка по методу, указанному у Томашека* [69]. Алюмоаммиачные квасцы (чистейшие) многократно перекристаллизовывают и раствор, подщелоченный чистейшим KOH (очищается растворением в серебряной чашке), долгое время обрабатывают хлором. Затем производится фракционированное осаждение гидроокиси.

б) Очистка по методу Жирова [106, 108]. Металлический алюминий растворяют в недостаточном для полного растворения количестве соляной кислоты и оставляют стоять над металлом несколько дней. После этого раствор фильтруют, насыщают сероводородом, кипятят и опять фильтруют. Фильтрат далее переводят прибавлением стехиометрического количества NaOH в алюминат, тщательно избегая избытка щелочи. После этого алюминат натрия обрабатывают перекисью водорода, кипятят для разложения H_2O_2 и в еще горячем

[1] Некоторые соли вообще удобно в известных случаях кристаллизовать из спирта, или органических растворителей.

состоянии насыщают H_2S. Осадок отфильтровывают и в фильтрат пропускают CO_2 до начала помутнения. Раствор кипятят и фильтруют. Фильтрат фракционированно разлагают кислотой, выпавшие средние порции гидрата окиси хорошо промывают горячей водой и переводят в сульфат. Раствор оставляют стоять над пластинками химически чистого блестящего алюминия, фильтруют, переводят в алюмоаммиачные квасцы и фракционно кристаллизуют. Чистота phosphopurum. Вместо металлического алюминия можно брать нитрат или другую соль. Для получения препарата чистоты phosphopurissimum щелочный раствор алюмината подвергают электролизу с вращающимися электродами или при размешивании.

в) *Очистка по методу Тиде и Пивонка* [416]. К многократно (7—10 раз) перекристаллизованным алюмоаммиачным квасцам приливают раствор NaOH до почти полного растворения первоначально выпавшего осадка. Полученный алюминат обрабатывается хлором, выпавшую гидроокись кипятят, многократно декантируют чистейшей водой до полного удаления следов хлора, затем ее растворяют в серной кислоте, приливают уже заранее очищенный сульфат аммония и многократно кристаллизуют. Чистота phosphopurum.

Соли бериллия, титана, циркония, тория и урана. *а*) *Соли бериллия*. Наилучшим и наиболее простым методом очистки, применявшимся автором, является перевод солей бериллия в основной ацетат.

Очистка ведется путем перевода взятой соли бериллия (лучше нитрата) в гидроокись, для чего ее растворяют в избытке аммиака, обрабатывают, как обычно, H_2O_2 и H_2S, фильтруют, упаривают приблизительно до половины объема и выпадения $Be(OH)_2$, отсасывают, промывают и сушат при умеренной температуре. $Be(OH)_2$ растворяют в разбавленной CH_3COOH и упаривают на водяной бане до резинообразного состояния, после чего растворяют остаток в безводной уксусной кислоте при нагревании. Кипящий раствор фильтруют и основной ацетат кристаллизуют, сушат при 100° и подвергают фракционной перегонке, лучше — под вакуумом.

Чистота препарата phosphopurum, но после многократных перегонок и кристаллизаций может быть свободно доведена до phosphopurissimum.

б) *Соли циркония, тория и урана.*

По Никольсу и Гоуэсу [15] ураниловые соли очищаются следующим образом.

$UO_2(NO_3)_2$ растворяется в воде, осаждается NH_4OH, декантируется и растворяется в недостаточном количестве HCl. После кипячения раствора его фильтруют, осаждают NH_4OH, осадок промывают и растворяют в HNO_3. Раствор упаривают до начала кристаллизации и тогда осторожно нагревают до перехода в UO_3 (красный), избегая образования $U_3O_8 \cdot UO_3$, отмывают до удаления следов HNO_3 и сушат на воздухе. По Д. К. Горалевичу от примесей иных тяжелых металлов освобождаются при помощи купферрона.

Торий лучше всего очищать осаждением гидроокиси при кратковременном гидролизе его солей при кипячении с NaN_3.

Цирконий очищается осаждением фосфатом в сильно кислой среде с последующей многократной кристаллизацией в виде оксихлорида.

в) Соли титана по Тиде и Виллэну [426]. 15 *г* чистейшей продажной окиси титана смешивают в кварцевой чашке с пиросульфатом, полученным из 175 *г* бисульфата калия, и прокаливают до получения прозрачного плава. Охлажденный и измельченный сульфат титана растворяют в очень большом количестве воды, подкисленной серной кислотой, и отделяют остаток декантацией. Затем пропускают на холоду сероводород в течение 2 час. и фильтруют. Фильтрат порционно выпаривают до половины, отфильтровывают выпавшую TiO_2 и промывают горячей водой, подкисленной серной кислотой, до удаления калия. Остаток прокаливают до удаления серной кислоты и по охлаждении измельчают. Чистота — phosphopurum. Хорошо также получается TiO_2 гидролизом чистейшего $TiCl_4$.

Молибдаты и вольфраматы. *а) Молибдат аммония по Тиде и Римеру* [69]. Чистейший MoO_3 прокаливается в струе кислорода и возгоняется в фарфоровой трубке при 800—900°. Сублимат растворяется в аммиаке, фильтруется и многократно перекристаллизовывается. Чистота phosphodepuratum. Из аммиачной соли осаждают опять MoO_3, сушат и возгоняют в струе HCl при 150—200°, затем гидролизуют молибденовую кислоту, промывают, сушат и, если нужно, переводят в аммиачную соль. Чистота phosphopurum.

б) Молибдат аммония по Шлемеру [379]. Молибдат аммония растворяют в воде и подвергают электролизу в присутствии NH_4OH. Затем 5 раз кристаллизуют, осаждают из кипящего раствора молибденовую кислоту концентрированной HCl и после многочасового стояния на водяной бане фильтруют, промывают горячей водой и сушат на водяной бане. В случае необходимости переводят в аммонийную соль. Чистота phosphopurissimum(?).

в) Вольфрамат аммония по Тиде и Римеру [69]. Чистейший WO_3 или хорошо отмытую H_2SO_4 растворяют в 25%-ном аммиаке, фильтруют и осаждают азотной кислотой вольфрамовую кислоту. Последнюю хорошо промывают, растворяют в горячем аммиаке и кристаллизуют паравольфрамат. Его вносят в горячую концентрированную HNO_3, содержащую 1% HCl, и оставляют нагретым на 3—4 часа, фильтруют и промывают. Затем полученную кислоту растворяют в аммиаке (горячем) и паравольфрамат несколько раз кристаллизуют. Для получения препарата phosphopurum операцию несколько раз повторяют.

По Шлееде и Тьен-Гуан-Цао [377] можно получить препарат чистоты phosphopurissimum, многократно повторяя этот прием и применяя царскую водку (HNO_3 + HCl), самым тщательным образом следя за чистотой кислот, особенно соляной. Ни в коем случае не допускается применение Na-, K-, Li-солей вольфрамовой кислоты для получения люминофоров предельной чистоты.

г) Вольфрамат аммония по Шлемеру [379]. 50,0 *г* Na_2WO_4 растворяют в горячей воде, добавляют NH_4OH и подвергают в течение

2 час. энергичному электролизу при 2 V. Затем нагревают при 70° и прибавляют 100 *мл* HNO_3 (концентрированной), сначала по каплям в разбавленном состоянии при тщательном размешивании до тех пор, пока выпавшие хлопья опять растворятся. Когда жидкость начнет мутнеть, вливают всю HNO_3 и доводят до кипения. При сильном размешивании охлаждают и 2 раза декантируют горячей водой выпавшую вольфрамовую кислоту. Осадок растворяют в концентрированном аммиаке, фильтруют аммонийную соль и выпаривают до кристаллизации. Кристаллизацию повторяют 5 раз, затем опять производят осаждение вольфрамовой кислоты с добавлением нескольких капель перекиси водорода и, если нужно, переводят в аммонийную соль. Чистота phosphopurum, но не выше, вследствие применения натриевой, а не аммониевой соли.

С о л и а м м о н и я и н а т р и я д л я р а с т в о р и т е л е й, т р е б у ю щ и е с п е ц и а л ь н ы х п р и е м о в о ч и с т к и. Большинство обычных аммиачных и щелочных солей подвергается стандартной очистке, которая будет указана несколько дальше для плавней. Детализация же некоторых своеобразных приемов будет описана ниже.

а) *Фторид аммония* очищается обработкой сероводородом в растворе, подщелоченном аммиаком, и осаждением спиртом. Работа производится в платиновой или парафинированной посуде. Чистота phosphopurum достигается с трудом, путем перегонки в платиновой посуде фтористоводородной кислоты в спиртовый раствор аммиака. Для чистоты phosphopurissimum (?) — электролиз по Шлемеру [379].

б) *Сульфит аммония* автором этой книги получался лучше всего пропусканием аммиака и SO_2 в спирт, содержащий воду в количестве, точно необходимом для образования моногидрата. Процесс проводится при охлаждении снегом или льдом, аммиак должен быть в небольшом избытке. Выход очень хорош, чистота достигается phosphopurum.

в) *Фосфат аммония* автором получался следующим образом [1]. Фосфорная кислота обрабатывается сероводородом, затем нейтрализуется и обрабатывается, как обычно, H_2O_2 с последующим очищением $(NH)_2S$ и перекристаллизацией с осаждением аммиаком. Чистота phosphopurum. Применяя электролиз при 3—4 V в течение 2—4 дней, получают препарат phosphopurissimum.

г) *Хлорид аммония по Тиде и Томашеку* [425]. Аммиак получается электролизом многократно дестиллированной азотной кислоты с применением платиновых электродов. Перевод в NH_4Cl достигается нейтрализацией аммиака чистейшей HCl.

д) *Силикат натрия* очищается по методу Жирова [113] следующим образом. Продажное растворимое стекло разбавляется водой до концентрации, свободно допускающей фильтрование. Раствор обрабатывается перекисью водорода и кипятится до ее разложения, после

[1] Авт. свидет. СССР 28265 (1932).

чего насыщается по охлаждении сероводородом. Затем прибавляется немного раствора ацетата аммония (или натрия), жидкость кипятится и фильтруется. Фильтрат на холоду обрабатывают свежеосажденным $BaCO_3$ и оставляют стоять на несколько дней, после чего фильтруют. Для получения Zn- и Cd-солей можно вместо $BaCO_3$ добавить немного цинката или кадмиата натрия и оставить жидкость стоять несколько дней, лучше, — в теплом месте, после чего профильтровать и упарить до консистенции сиропа. Один объем этого сиропа смешивают с одним объемом воды, двумя объемами NaOH ($d = 1{,}26$) и двумя объемами спирта, после чего происходит разделение на два слоя. Из нижнего слоя через некоторое время выкристаллизовывается $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Его перекристаллизовывают из смеси десяти объемов воды, одного объема NaOH($d = 1{,}26$) и двух объемов спирта. Кристаллизация проходит долго и требует затравки кристаллами. Чистота phosphopurum достигается со значительным трудом при применении достаточно чистых материалов и соответствующей посуды (серебро, золото).

Специальные реактивы для растворителей. *а) Сульфид натрия по Тиде и Райнике* [418]. Тиде и Райнике для получения Na_2S как растворителя в щелочносульфидных люминофорах был предложен такой метод. Чистый NaOH растворяют в пяти-, шестикратном количестве абсолютного спирта при обыкновенной температуре в открытом сосуде при частом размешивании. Через 3 часа раствор становится насыщенным, его фильтруют и разделяют на две части. В несколько меньшую часть пропускают H_2S до насыщения, что характеризуется отсутствием осадка. При насыщении получающиеся кристаллы растворяют взбалтыванием. Фильтруют раствор и соединяют со второй половиной NaOH, нарушая кристаллизацию энергичным размешиванием. Осаждаются мелкие кристаллы $Na_2S \cdot 5H_2O$. Их отсасывают, многократно промывают абсолютным спиртом, сушат в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$ и обезвоживают в ацетоновой бане при 55° над P_2O_5 в течение 36 час.

б) Окись кремния. По Ю. Гольбрейху [1] разбавленный раствор силиката натрия фильтруется через коллодийный фильтр. Фильтрат при нагревании в глубокой чашке обрабатывается крепкой HCl до сильно кислой реакции. Содержимое чашки выпаривается досуха, и операция повторяется для полного разложения силикатов примесей. После второго смачивания кислотой последняя выпаривается до полного исчезновения запаха HCl, остаток обрабатывается 5%-ной HCl и фильтруется в горячем виде. Осадок кремнекислоты тщательно промывается горячей 1%-ной HCl до полного исчезновения реакции на Fe, после чего вещество высушивается и прокаливается до SiO_2. Чистота phosphopurum полностью не достигается.

По Шлемеру [379] продажный $SiCl_4$ подвергался тщательной ректификации в пределах 58—59° и при охлаждении льдом порциями по 25,0 по каплям вливался в холодную чистейшую воду, взятую в большом избытке. После окончания гидролиза вся масса

[1] Частное сообщение.

выпаривалась досуха и прокаливалась. При очень чистом $SiCl_4$ возможно получение препарата phosphopurissimum.

Благодаря значительной трудности получения чистого SiO_2, даже через $SiCl_4$, в последнее время для получения чистого SiO_2 используют этиловый эфир *о*-кремневой кислоты (этилсиликат), гидролизующийся водой по уравнению

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow 4C_2H_5OH + Si(OH)_4.$$

Этилсиликат представляет собой прозрачную жидкость несколько легче воды, перегоняющуюся без разложения при 166°. Обладает довольно сильным запахом, гидролизуется на холоду медленно. Может быть получен следующими способами.

По Дирингу и Эммот-Райду [1], приливанием рассчитанного количества $SiCl_4$ к абсолютному спирту, взятому с 10%-ным избытком при сильном охлаждении. Хлороводород удаляют продуванием воздухом.

По Гельферихуи Гаузеру [2] к 4,4 моля абсолютного спирта приливают 1 моль $SiCl_4$ при охлаждении и размешивании. По окончании реакции нагревают около 1 часа до удаления HCl, остатки которой извлекают титрованием этилатом натрия.

По Вернеру-Больцани [3], этилсиликат получают взаимодействием азотистоэтилового эфира и $SiCl_4$ по уравнению

$$SiCl_4 + 4C_2H_5ONO \rightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 4NOCl.$$

Реакция проводится на холоду, хлористый нитрозил легко удаляется нагреванием. Реакцию лучше вести в присутствии бензина [4].

Полученный по тому или иному методу этилсиликат очищается перегонкой. Выходы — до 80% теоретического.

в) Сера [5]. Сера очищается либо перегонкой, либо кристаллизацией. Однако, как было выяснено Ленардом и Вентигом, при перегонке весьма часто переходят какие-то летучие углеродистые соединения, а также и железо. Если первые не представляют особой опасности, то вторые вызывают многие неприятности в работе. Поэтому перегонкой серы нельзя получить препарата чистоты выше phosphodepuratum, причем необходимо прибавлять к тонко измельченной сере перед перегонкой 10% безводного сульфида натрия, а серу многократно обрабатывать аммиаком для удаления мышьяка. Однако Ванино рекомендует осторожную перегонку в вакууме водоструйного насоса.

Чистую же серу можно получить кристаллизацией из соответствующих растворителей. Ленард и последующие авторы обычно пользовались кристаллизацией из сероуглерода. А. Е. Любанский

---

[1] Am. Soc. *56*, 3058 (1929).
[2] B. *57*, 795 (1924).
[3] Германский патент 459738 (1928).
[4] Германский патент 512716.
[5] О предварительной очистке см. Threfall, Brearly. Allen Proc. Roy. S. Lond, 2. *56*, 32 (1894) или Карякин, l. c. стр. 476.

и А. М. Качаловский кристаллизовали из бензола, реже — из толуола, автор же для большинства работ пользовался серой, кристаллизованной из анилина, так как последний растворитель не является огнеопасным и растворяет весьма большие количества серы, что очень облегчает работу. Вообще наиболее выгодными растворителями для серы являются тяжелые бензины и анилин [105]. Кристаллизация из анилина весьма проста, дает достаточно чистый препарат и производится следующим образом. Восемь частей серы растворяется при осторожном нагревании и беспрерывном размешивании в десяти частях обязательно свежеперегнанного анилина. Раствор доводится до кипения и немедленно фильтруется под вакуумом через обогреваемую воронку в колбу для отсасывания со значительным количеством спирта (2 ч. на 1 ч. раствора). Выпавшая сера отсасывается, растирается в ступке со спиртом в тонкую эмульсию, вновь отсасывается и многократно промывается сначала спиртом, затем эфиром, после чего сушится. Хорошо отмытый препарат не должен при хранении зеленеть, и если кристаллизация шла правильно и не затягивалась, то не имеет и ощутимых примесей органических веществ. При желании регенерировать анилин этот процесс необходимо производить вскоре же после окончания очистки, ибо $C_6H_5NH_2$, содержащий серу, быстро окисляется.

В самое последнее время автор проводит кристаллизацию серы из сольвент-нафты, которая предварительно очищается H_2SO_4, NaOH и перегонкой. Для кристаллизации берут на 70 *мл* растворителя 30 *г* серы. Горячий раствор фильтруют под насосом через обогреваемую воронку (Шотта) в холодный бензол. Отсасывание производят при охлаждении бензола водой и промывают кристаллы бензолом.

г) Борная кислота и бура могут быть очищены следующими способами:

По способу Тиде [69] продажная чистая борная кислота нагревается с обратным холодильником до кипения с дымящей азотной кислотой, затем 2—3 раза перекристаллизовывается из воды и промывается на фильтре ледяной водой. Верхняя, не соприкасавшаяся с фильтром часть (если фильтр был бумажный), прокаливается в платиновом тигле 2—3 часа в электропечи и полученный B_2O_3 переводится в H_3BO_3. Чистота phosphopurissimum. Для обычных целей (phosphopurum) перевод в B_2O_3 необязателен.

По методу Жирова [107, 111, 112] борная кислота очищается нагреванием в течение 4 час. с чистой HNO_3 ($d = 1{,}4$) с прибавлением по весу 1% H_2O_2 (пергидрола) и затем перекристаллизовывается из воды. Чистота phosphopurum. Для получения препарата phosphopurissimum H_2BO_3 сплавляется с равным количеством нитрата калия или натрия (или их эвтектической смесью) при 300—400°, в течение нескольких часов. Плав после прокаливания обрабатывается горячей разбавленной азотной кислотой, и борная кислота перекристаллизовывается при добавлении H_2O_2.

Глухой люминофор при одночасовом прокаливании при 800° не должен показывать свечения (phosphopurissimum). Для phosphopurum допускается слабое зеленоватое свечение.

Для очистки буры по Тиде и Томашеку [425] многократно перекристаллизованная соль прокаливается в течение 6 час. в закрытом платиновом тигле при 800° в электрической печи. Затем плав в течение ночи разлагается дестиллированной многократно над $KMnO_4$ водой. При желании буру затем откристаллизовывают. Данным методом достигается лишь освобождение от органических веществ. Лучше буру получать из борной кислоты, очищенной по одному из вышеуказанных способов.

д) *Сахароза*. Пригоден химически чистый препарат для калориметрии (ОСТ 2389) [1].

е) *Мочевина*. Пригоден обычный чистый, перекристаллизованный реактив, с точкой плавления 133°. Перекристаллизация из водноспиртового раствора.

ж) *Селен*. Для целей фосфоресценции селен необходимо иметь абсолютно свободным от серы и ее соединений. Задача эта не проста и лучше всего может быть разрешена приемами, предложенными автором. Несколько разбавленной азотной кислотой окисляют селен в селенистую кислоту, раствор упаривают и кристаллизуют. Кристаллы H_2SeO_3 нагреванием обезвоживают и переводят в селенистый ангидрид SeO_2. Его перекристаллизовывают и затем осаждают свободный селен сильным восстановителем — солями гидразина или гидроксиламина, хлоргидратом или ацетатом, или нитратом, но не сульфатом. Во избежание получения коллоидных растворов восстановление SeO_2 в Se следует проводить в концентрированных растворах при нагревании и в присутствии сильных электролитов.

Глава VIII

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРОВ

Исходным материалом для получения люминофоров следует признать те реактивы, получение из которых люминофоров отделено лишь одной-двумя специальными операциями — смешением компонентов и прокаливанием или вообще получением люминесцирующей системы.

Здесь будут даны общие методы получения тех исходных материалов, которые отдельно взятые еще не составляют люминесцирующую систему, т. е. оснований, растворителей, плавней и активаторов.

§ 1. Основания

Карбонаты щелочных земель и магния. Общим методом получения карбонатов является осаждение их из растворов нитратов углекислым аммонием

$$R(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = RCO_3 + 2NH_4NO_3.$$

[1] Палаузов, l. c., стр. 349.

Этот простой способ применим к Ca, Sr, Ba, а также и к Mg, если осаждение проводится совместно, о чем сказано будет несколько ниже.

Осаждение карбонатом аммония может быть произведено либо при кипении, либо на холоду. Выбор метода зависит от некоторых второстепенных обстоятельств. При более быстрой работе, конечно, выгоднее производить осаждение при кипении, но согласно наблюдениям А. Е. Любанского и А. М. Качаловского при охлаждении карбонаты получаются более чистыми и легче отфильтровываемыми[1]. Поэтому вообще для получения смеси карбонатов лучше осаждение производить на холоду и оставить осадок стоять на дне для кристаллизации не меньше, как на сутки. Это в итоге дает большую экономию времени.

Осаждение производится избытком карбоната аммония. После отстаивания прозрачная жидкость декантируется, осадок отсасывается и многократно промывается небольшими порциями сначала горячей, затем холодной дестиллированной воды, потом спиртом, эфиром и сушится.

Полученные карбонаты всегда содержат следы азотнокислого аммония, в общем не вредящие дальнейшей работе. Для удаления их препарат слегка прокаливают в течение получаса до слабокрасного каления. При получении $SrCO_3$ и $BaCO_3$ этот процесс особенно рекомендуется. После прокаливания $SrCO_3$ и $BaCO_3$ хорошо промывают аммиаком, горячей водой, спиртом и эфиром и еще раз прокаливают. Это совершенно необходимо при карбонатах, полученных из хлористых солей.

При получении сложных люминофоров (из нескольких растворителей) удобнее и лучше всего производить совместное осаждение карбонатов по методу Жирова [106, 108], что дает значительный выигрыш и во времени и в качестве люминофоров. Для получения таких смешанных карбонатов, к тому же значительно лучше отфильтровываемых и промываемых, можно пользоваться таблицей расчета (см. приложение табл. I) с получением в итоге около 100 *г* смешанных карбонатов.

В случае применения Mg изменение методики заключается в следующем. Прежде всего, компоненты (Ca-, Sr-, Ba- и Mg-соли) вводятся для очистки в виде нитратов. Хлоридов следует по возможности избегать. Отвешенные количества нитратов растворяются в соответственном количестве чистой воды и очищаются нормальным способом. Прибавляемые гидроокиси могут быть заменены свежеприготовленной окисью магния или же небольшими количествами аммиака. Жидкость с осадком кипятится некоторое время (в случае применения аммиака до удаления запаха NH_3) и фильтруется. Фильтрат на холоду насыщается CO_2, кипятится не менее получаса и опять фильтруется. После этого рекомендуется фильтрат оставить стоять на ночь над несколькими кусочками блестящего

[1] Способность к отфильтровыванию и, следовательно, к хорошей промывке убывает в ряде $CaCO_3 > SrCO_3 > BaCO_3$.

металлического магния. Затем приготовляют раствор карбоната аммония из расчета 95% теоретического количества его. Карбонаты осаждаются быстрым приливанием всего количества $(NH_4)_2CO_3$, некоторое время в жидкость пропускают CO_2 (до почти полного исчезновения запаха NH_3), нагревают на водяной бане и оставляют стоять на ночь. Осадок отсасывается, промывается небольшим количеством воды, отпрессовывается и сушится, а после этого подвергается слабому прокаливанию до удаления аммиачного запаха и достижения полной рассыпчатости (перевод в MgO).

В случае необходимости полностью или частично пользоваться вместо нитратов хлоридами, прокаленная масса кипятится некоторое время со слабым раствором NaOH, фильтруется, тщательно промывается горячей водой, сушится и опять прокаливается. Одним из практически важных преимуществ данного метода является то обстоятельство, что полученная смесь карбонатов является изоморфной, хорошо отсасывается.

Для получения чистой окиси магния предварительно необходимо получить карбонат. Последний лучше всего иметь в виде двойной аммонийной соли $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2$, которая может быть получена либо насыщением соли магния аммиаком с последующим пропусканием сильной струи CO_2 при охлаждении и размешивании, либо же по уравнению

$$4MgSO_4 + 2NH_4Cl + 6(NH_4)_2CO_3 = 3(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 + 4(NH_4)_2SO_4 + MgCl_2.$$

Концентрированные растворы солей, взятые в стехиометрических отношениях, смешивают и оставляют на холоду кристаллизоваться. Двойную соль переводят в карбонат либо гидролитическим кипячением, либо нагреванием в токе воздуха при 130—140° до постоянного веса. В последнем случае $MgCO_3$ получается в виде средней соли и обладает гидравлическими свойствами (способна отвердевать в присутствии воды).

О к и с и Ca, Sr, Ba, Mg, Be. Эти окиси изготовляются прокаливанием либо карбонатов, либо нитратов. Для бериллия наиболее удобным методом является прокаливание нитрата или сульфата при яркокрасном калении. Процесс перевода в окиси лучше всего производить в платинированных фарфоровых или кварцевых тиглях. Прокаливание карбонатов кальция и стронция для ускорения хорошо производить в струе водяного пара, для чего удобны тигли Розе. Для полного разложения

Таблица 13

Условия прокаливания для получения окислов

Вещество	Температура диссоциации, °C	Практически применяемая температура, °C
$MgCO_3$	600	900
$CaCO_3$	897	1000
$SrCO_3$	1100	1200
$BaCO_3$	1400	1850
$Ca(OH)_2$	450	890
$Sr(OH)_2$	710	1000
$Ba(OH)_2$	780	1100

карбонатов и гидроокисей практически требуются температуры более высокие, чем рассчитанные теоретически. Табл. 13.

Особенно удобно для получения окислов воспользоваться разложением следующих соединений:

для Be	$Be(NO_3)_2$, $BeSO_4$, $(BeCO_3)$;
для Mg	$MgCO_3$, $[Mg(NO_3)_2]$;
для Ca	$CaCO_3$ $[Ca(NO_3)_2]$;
для Sr	$Sr(OH)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $(SrCO_3)$;
для Ba	$Ba(OH)_2$, $Ba(NO_3)_2$.

Герард дает следующие указания для получения окиси кальция. Прокаливание производят при светлокрасном калении в гемпелевской печи в тиглях с доступом воздуха. Тигель должен быть настолько велик, чтобы он как раз входил в тигельный держатель, так что треугольник не нужен. Карбонат берется в кусочках размером в конопляное семя, а не в порошке. Высота слоя его не более 4 *см*. Конус пламени должен быть удален на 1—1,5 *см* от дна тигля, чтобы получить наиболее равномерную температуру. Прокаливание продолжается в течение 2 час. при яркокрасном калении, затем нужно газ уменьшить и прокаливать еще полчаса-час. Для улучшения качества препарата следует погасить полученную известь и еще раз прокалить [86].

При получении CaO прокаливанием нитрата его лучше вносить порциями в 15—20 *г* в фарфоровый тигель. То же относится и к стронцию.

При получении же BaO из нитрата процесс следует вести при белом калении. Платиновые тигли разрушаются. Вообще получение этого препарата в фосфоресценц-чистом состоянии весьма затруднительно, и, пожалуй, наилучшим методом будет разложение иодата бария в кварцевом тигле или чашке, но это обычно связано с разрушением посуды.

Гидроокиси стронция и бария. Гидрат окиси стронция обычно получается из нитрата обменным разложением с NaOH, не содержащим карбонатов

$$Sr(NO_3)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Sr(OH)_2 + 2NaNO_3.$$

К насыщенному при обыкновенной температуре раствору $Sr(NO_3)_2$ (1 ч. на 1,494 ч. воды при 20°) приливают эквивалентное количество 25%-ного NaOH при размешивании. Гидрат выпадает, его быстро отсасывают, промывают холодной водой, не содержащей CO_2, снова отсасывают и сушат в эксикаторе над известью или же, лучше, предварительно перекристаллизовывают из воды. Выход не свыше 70%.

$Sr(OH)_2$ легко может быть очищен перекристаллизацией, а также осажден из насыщенного раствора $Sr(NO_3)_2$ не только NaOH, но и концентрированным аммиаком, особенно при пропускании газообразного NH_3. Выхода в последнем случае значительно меньше.

Гидрат окиси бария может быть получен аналогичным же методом из $BaCl_2$ и NaOH. 1 *кг* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 2 *л* горячей воды и прибавляют 1115 *г* раствора NaOH ($d = 1{,}29$), приготовленного из 310 ч. NaOH и 840 ч. воды. Затем фильтруют и упаривают до кристаллизации, отсасывают и дважды перекристаллизовывают из горячей воды. Обезвоживание кристаллогидратов происходит для $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ при продолжительном нагревании до 100°. Плавится же он при 375°. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ обезвоживается тоже при 95° и плавится при 325°. Обезвоживание и плавление лучше всего производить в серебряных тиглях или, что хуже, в никелевых. Способы получения $R(OH)_2$ из сульфидов обработкой металлами или окисями Zn и Cu для получения фосфоресцирующих веществ непригодны.

Сульфиты и тиосульфаты щелочноземельных металлов. Тиосульфат кальция в силу своей очень большой растворимости весьма трудно получается в чистом состоянии и поэтому с успехом заменяется сульфитом $CaSO_3 \cdot 2H_2O$, растворимость которого весьма незначительна (меньше 0,2 *г* в 100 *г* воды). Поэтому сульфит кальция может быть легко получен в достаточно чистом состоянии осаждением нитрата кальция раствором сульфита аммония или натрия. Еще хуже растворимы соли стронция и бария.

Большой практический интерес представляют тиосульфаты стронция и бария, из которых лишь последний обладает достаточно слабой растворимостью, а потому может быть получен в чистом состоянии довольно легко. Значительно труднее обстоит дело с тиосульфатом стронция. Если $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ обладает растворимостью в 0,2 *г* в 100 *г* воды, то для $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворимость значительно выше. При комнатной температуре растворяется 1 *г* пентагидрата в 3,7 *мл* воды. Значительно хуже растворимость в разбавленном спирту и особенно в водном ацетоне. Так, уже в смеси равных частей воды и ацетона тиосульфат требует для своего растворения на 1 ч. SrS_2O_3 281,7 ч. смеси по данным Лео.

Жировым был разработан метод получения тиосульфатов стронция (и бария) путем взаимодействия нитрата стронция и тиосульфата натрия в водно-ацетоновом растворе. Как оказалось, получавшийся в результате реакции нитрат натрия хорошо растворим в водном ацетоне, в то время как SrS_2O_3 весьма слабо. Процесс проводится следующим образом. 1 ч. нитрата стронция растворяется в 2,5 ч. воды и прибавляется 1,25 ч. тиосульфата натрия. Жидкость кипятится, и стронциевая соль осаждается приливанием 2,5 ч. ацетона к еще горячему раствору, после чего кристаллизацию нарушают быстрым охлаждением и размешиванием. Полученные кристаллы отсасывают, промывают водным ацетоном и перекристаллизовывают из 30—40% спирта. Подобным же образом поступают и для бариевой соли. При надлежащей чистоте исходных материалов одной перекристаллизации вполне достаточно[1].

[1] Авт. свидет. СССР 43882 (1935).

$SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$ при нагревании до 50—60° медленно теряет четыре молекулы воды, при 80—100° — достаточно быстро, оставляя моногидрат $SrS_2O_3 \cdot H_2O$, который может быть прямо получен, если кристаллизация будет производиться при температуре свыше 50°.

Фосфаты щелочноземельных металлов. Трехзамещенные фосфаты представляют собой превосходные вторичные растворители для сульфидов щелочноземельных металлов. Лучше всего получать их по методу Берцелиуса:

$$3R(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2(NH_4)_2HPO_4 = R_3(PO_4)_2 + 6NH_4NO_3.$$

Не очень концентрированный раствор нитрата, содержащий избыток аммиака, осаждают при нагревании приливанием раствора двузамещенного фосфата аммония порциями в количестве, несколько недостаточном для полного осаждения. Осадок фосфата подвергают вместе с раствором многочасовому нагреванию для того, чтобы студень перешел в более плотную и более легко фильтруемую массу, которую промывают декантацией и сушат при 100°.

Поскольку однозамещенная кальциевая соль может служить растворителем для органолюминофоров, попутно будет полезно разобрать вкратце и способ ее получения. Наиболее просто получать ее осаждением на холоду раствора нитрата кальция (подкисленного фосфорной кислотой) двузамещенным фосфатом аммония

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4 = 2NH_4NO_3 + CaHPO_4 + 2H_2O.$$

Осаждение производят на холоду при размешивании до получения кристаллического осадка, который декантируют, отсасывают и сушат. Следует избегать нагревания, ибо при этом соль гидролизуется. Осаждение лучше вести с хлоридом кальция, а не нитратом, ибо в NH_4NO_3 гидросоль ощутительно растворима.

Прочие основания и вторичные растворители. *а) Фосфат цинка.* $Zn_3(PO_4)_2$ находит применение как вторичный растворитель и получается осаждением раствора $ZnSO_4$ избыточным против теоретического количеством $(NH_4)_2HPO_4$ при нагревании до 60—80° в течение нескольких часов. Выпадающий кристаллический осадок декантируют, промывают и сушат при 100°.

Аналогично же получается и кадмиевая соль, но лучше получать ее, исходя из Na_3PO_4 или $(NH_4)_3PO_4$.

б) Метасиликат цинка $ZnSiO_3$ получается осаждением раствора сульфата цинка раствором жидкого стекла при нагревании. Осадок декантируется, тщательно промывается и сушится.

Рекомендуется осаждение производить 0,2—0,5%-ным Na_2SiO_3, а $ZnSO_4$ брать в 2—4%-ном растворе и оставить на несколько дней стоять. Получается гидрат $ZnSiO_3 \cdot H_2O$. Кадмиевая соль получается аналогичным способом.

в) Фторид цинка по Шлееде и Грюлю [225]. Горячий раствор электролитически очищенного NH_4F вливают в надлежаще очищенный, кипящий раствор $ZnSO_4$ при размешивании, и всю жидкость выпаривают досуха, много дней обезвоживают при 100—200° и отмывают затем сульфат аммония.

Проще это достигается по Жирову, если пользоваться нитратом цинка. Получаемый NH_4NO_3 при температурах сушки полностью разлагается. Сушку производят до исчезновения реакции на HNO_3, осаждение же проводят небольшим избытком NH_4F.

Другими методами ZnF_2 получается путем растворения ZnO или $ZnCO_3$ в горячей, крепкой H_2F_2 или путем выпаривания досуха раствора в H_2SiF_6 с последующим разложением фторосиликата при 120° (Gallo).

Получаемый осаждением NH_4F фторид имеет формулу $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ и теряет воду при 100°.

г) Фторид кадмия значительно лучше растворим, чем цинковый, и получается аналогично последнему.

д) Окись цинка, необходимая, например, для получения Zn_2SiO_4 по методу Штейна, получается по Ю. Гольбрейху прокаливанием $Zn(OH)_2$, а этот последний — осаждением цинковых солей аммиаком. Неплохие результаты получаются также при получении ZnO из карбоната, который во много раз легче отфильтровывается и промывается.

е) Карбонат цинка. Безводный $ZnCO_3$ получается при осаждении на холоду (3—4°) раствора 100 *г* $ZnSO_4$ в 3,5 *л* воды раствором 140,0 *г* $KHCO_3$, насыщенным CO_2. Осадок следует быстро отсосать, промыть ледяной водой. Гидрат $ZnCO_3 \cdot H_2O$ получается при приливании раствора 100,0 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1400 *мл* воды. Смесь оставляют на несколько дней стоять. NH_4HCO_3 дает желатинозный осадок $2ZnCO_3 \cdot H_2O$, постепенно при стоянии переходящий в порошкообразное аморфное состояние.

§ 2. Плавни

В качестве плавней применяются следующие соли:

1) Соли лития

$$LiCl,\ LiF,\ Li_2S,\ Li_2SO_4,\ Li_3PO_4,\ Li_2CO_3,$$
$$LiBO_2(Li_2B_4O_7?)$$

Можно также применять Li_2WO_4, Li_3AsO_4, Li_2SiO_3.

2) Соли натрия

$$NaCl,\ NaF,\ Na_2S,\ Na_2SO_4,\ Na_2HPO_4,\ Na_2CO_3,\ Na_2B_4O_7.$$

Можно также применять Na_2WO_4, Na_2HAsO_4, Na_2SiO_3.

3) Соли калия

$$KCl,\ KF,\ K_2S,\ K_2SO_4,\ KH_2PO_4,\ K_2CO_3,\ KBO_2,\ K_4B_6O_{10}.$$

Можно применять K_2WO_4, K_2HAsO_4, K_2SiO_3.

4) Соли магния

$$MgF_2,\ MgCl_2.$$

Можно применять борат, фосфат, арсенат, вольфрамат.

5) Соли кальция

$$CaCl_2,\ CaF_2.$$

6) Соли стронция

$SrCl_2$, SrF_2.

7) Соли бария

$BaCl_2$, BaF_2.

Для Zn — Cd-группы можно в качестве плавней применять фториды, бораты, фосфаты, силикаты, арсенаты и вольфраматы Zn и Cd. Следует только отметить, что в большинстве случаев применение плавней с теми же катионами, что и растворители, вызывает вхождение их не в качестве плавней, а в качестве вторичных растворителей, особенно при количествах от 5% и выше.

Многие плавни, растворимые в воде и легко очищающиеся кристаллизацией, очищаются по следующей схеме: растворы подкисляются уксусной (или какой-либо другой) кислотой, затем обрабатываются сероводородом, после фильтрования окисляются H_2O_2. обрабатываются $(NH_4)_2S$, кипятятся, фильтруются, выдерживаются некоторое время над свежеосажденным $BaCO_3$, опять фильтруются и многократно (3—4 раза) кристаллизуются, если нужно — с осаждением спиртом. Получаемая чистота phosphopurum.

Для чистоты phosphopurissimum необходимо применение электролитической очистки. Хлориды щелочноземельных металлов и магния получаются, как и соответствующие растворители.

Кристаллизационным методом можно очищать LiCl, Li_2SO_4, NaCl, Na_2SO_4, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, KCl, K_2SO_4, KH_2PO_4, $MgCl_2$.

Осаждением изготовляются LiF, Li_3PO_4, Li_2CO_3, NaF, MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2. Остальные препараты требуют несколько своеобразных методов изготовления и очистки и поэтому будут описаны здесь более подробно.

Соли лития. Для очистки солей лития от примесей Na и K можно воспользоваться растворимостью LiCl в амиловом спирту. Осаждение этиловым спиртом полезно применять при Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, Li_2SO_4, NaCl, KCl, K_2SO_4.

Сульфид лития получается, как и все сульфиды этой группы. насыщением спиртового раствора LiOH сероводородом. Он довольно хорошо растворим в спирту, при перекристаллизации из воды дает LiHS. Гидроокись лития приготовляется по уравнению

$$Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2LiOH + BaSO_4.$$

Получается кристаллогидрат $LiOH \cdot H_2O$, который при 445° обезвоживается и выше 780° переходит в Li_2O. Нечистый Li_2S получается разложением Li_2SO_3, изготовляемого осаждением спиртом раствора Li_2CO_3 в H_2SO_3. Выпадает $Li_2SO_3 \cdot 2H_2O$.

Сульфид калия $K_2S \cdot 5H_2O$ получается при выпаривании в вакууме раствора KHS + KOH, а этот раствор получают, насыщая KOH сероводородом и выкристаллизовывая кристаллогидрат $2KHS \cdot H_2O$.

Сульфид натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$ получается при пропускании сероводорода в раствор 100,0 *г* NaOH в 100,0 *мл* воды до полного растворения вначале образующихся кристаллов.

При этом жидкость оставляется для кристаллизации на 3 дня. Очень чистый Na_2S получают, применяя перекристаллизацию из очень небольшого количества воды или осаждением из спиртового раствора NaOH сероводородом. Обезвоживается в струе H_2S (стр. 108).

Борат лития $LiBO_2$ изготовляется либо растворением Li в абсолютном спирту и смешением со спиртовым же раствором H_3BO_3, либо сплавлением борной кислоты с $LiCO_3$. Из LiOH и H_3BO_3 получается $LiBO_2 \cdot 8H_2O$, который при 110° теряет семь молекул воды и при 160°—последнюю.

Борат калия KBO_2 получается сплавлением K_2CO_3 и H_3BO_3 и кристаллизуется с непостоянным количеством воды ($\sim 1{,}5\ H_2O$). Соль состава KB_5O_8 плохо растворима в воде. Ленард получал соль состава $K_4B_6O_{10}$.

Могут быть применены как плавни еще вольфраматы Li, Na, K, получаемые насыщением щелочей соответствующим количеством вольфрамовой кислоты. Соль калия часто кристаллизуется с двумя молекулами воды, как и Na[1].

Арсенат лития $2Li_3AsO_4 \cdot H_2O$ получается обычной нейтрализацией в присутствии аммиака. Пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7$ является также неплохим плавнем. О методах изготовления многих плавней можно найти сведения в книгах Карякина «Чистые химические реактивы», Борнемана «Неорганические препараты» и Лепинь «Неорганический синтез».

§ 3. Активаторы

В подавляющем большинстве случаев активаторы употребляются в виде нитратов благодаря хорошей растворимости и легкости разложения этих солей. Реже находят применение сульфаты или хлориды. А. Е. Любанским во многих случаях применялись ацетаты, ввиду их хорошей растворимости в спирте. С этой точки зрения удобны ацетонил-ацетонаты редких земель $R(C_5H_7O_2)_3$, получаемые кристаллизацией из спирта в безводном состоянии.

Чрезвычайно удобным и полезным во многих случаях является применение для сульфидных люминофоров в качестве активаторов соответствующих тиосолей или же по предложению А. Е. Рыбинского [2] коллоидных сульфидов. Ванино весьма рекомендует применение коллоидных металлов.

Во многих случаях, когда элементы легко получаются в чистом свободном состоянии и валентность вводимого соединения не существенна, очень удобно применять свободный элемент, растворяя его в подходящем растворителе. Это относится в особенности к металлам платиновой группы.

---

[1] Вольфраматы, как и фториды, являются хорошими минерализаторами (кристаллизаторами). См. П. К. Чирвинский «Искусственное получение минералов в XIX столетии».

[2] Советский патент 23507, 24058 (1931).

Таким образом в качестве активаторов могут находить применение следующие вещества:

Свободные элементы. а) В порошкообразном состоянии:

в азотнокислых растворах

Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Ag, Tl, Pb, Bi, Cu;

в солянокислых растворах (в царской водке)

Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Sn.

б) В коллоидных растворах

Ag, Bi, Au, платиновые металлы, Cu.

Нитраты (Sc), Cr, (Mn), (Fe), Co, Ni, Cu, (Zn), Rb, Y, Zr, Rh, Pd, Ag, Cd, Cs, редкие земли, Tl, Bi, Pb, Th, U.

Сульфаты (и квасцы).

Все редкие земли, Cu, Zn, Ga, Zr, Rb, Cd, Cs, Th, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr.

Галоидные соединения. а) Хлориды редких земель Cu, Ga, платиновые металлы In, Mn, Fe, Co, Ni, Sn.

б) В виде хлорокисей Zr, Sb, Sn, Hf.

в) Комплексные фториды Nb, Ta, хлориды платиновых металлов.

Окиси и кислоты (или их соли Na, K, NH_4) Ti, V, Cr, Ga, As, Se, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Te, Ta, W, Re.

Органические соли. а) Ацетонилацетонаты редких земель, исключая Sc.

б) Ацетаты редких земель, Co, Ni, Zn, Cd, Tl, Pb, Cu, Mn, Rb, Cs.

в) Тартрат сурьмы (рвотный камень).

Тиосоли и комплексные сернистые соединения — тритиокарбонаты соответствующих металлов и многие тиосоли, о которых см. ниже.

О методах получения многих активаторов можно найти полезные указания в книге Карякина «Чистые химические реактивы».

Что же касается органоактиваторов, то ввиду очень большого количества их мы не приводим здесь их описания. О способах получения их см. руководства по органическому синтезу.

Редкие земли. Большинство активаторов может быть использовано в виде продажных препаратов, но некоторые из них приходится получать и очищать в лаборатории. Это в особенности относится к тиосолям и редким землям.

Наиболее трудно получить в чистом состоянии соли европия, гольмия, тулия, тербия. Скандий довольно легко можно очистить, используя способность его ацетонил-ацетоната возгоняться без разложения в вакууме при 200°. Этим легко достигается очистка от

тория, ацетил-ацетонат которого практически полностью разлагается при 260° [1].

Гадолиний хорошо может быть отделен в виде молочно-кислой соли $3Gd(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$, которая имеет растворимость, почти в два с половиной раза меньшую чем аналогичная соль самария. Следует только по возможности полнее отделить его от иттрия, который еще менее растворим. Соответствующая соль самария, в свою очередь, вдвое хуже растворима, чем соль празеодима, неодима, а тем более лантана. С другой стороны, гликолят гадолиния $Gd(C_2H_3O_3)_3 \cdot 2H_2O$ обладает максимальной растворимостью в этом ряду, т. е. гликоляты

$$Gd > Nd > Pr > Ce > La > Y;$$

лактаты

$$Y < Gd < Sm < Pr < Nd < La.$$

Основываясь на этом, можно получить гадолиний в чистом состоянии.

Весьма трудной задачей считалось разделение празеодима и неодима. Но в самое последнее время Б. Гопкинсом (с Л. Квиллом) предложен метод, дающий исключительно быстрые результаты. Он основан на избирательном извлечении нитрата неодима эфиром. Экстрагирование производится при 10—22°. Из препарата с 55% $Nd(NO_3)_3$ после первой экстракции получается 77%-ная соль, после второй 86%-ная, после третьей 97%-ная [2].

К о л л о и д н ы е м е т а л л ы. О получении коллоидных металлов см. книгу Карякина «Чистые химические реактивы». Ниже приводится лишь метод получения коллоидного висмута.

По Ванино 2 *г* висмут-тартрата (с прибавлением небольшого количества винной кислоты) кипячением с KOH переводят в раствор и разбавляют водой до 600 *мл*. Затем добавляют раствор 1,5 *г* $SnCl_2$, сделанный щелочным от прибавления разбавленного KOH. Лучше, однако, метод Лоттермозера. 10 *г* нитрата висмута при помощи небольшого количества HNO_3 растворяют в 50 *мл* воды, смешивают с 40 *мл* 50%-ного раствора цитрата аммония и прибавлением NH_4OH делают раствор сильно щелочным. Затем приготовляют раствор 7 *г* $SnCl_2$ в небольшом количестве воды, смешанный с 50 *мл* 50%-ного раствора того же цитрата аммония и нейтрализованный NH_4OH, и вливают его в висмутовый раствор, разбавленный до 1,5 *л*. Потом жидкость нагревают долгое время на водяной бане до полного осаждения коллоидального висмута, не теряющего своей способности растворяться в воде.

---

[1] Общие указания по фракционировке редких земель — см. статью Урбена во 2-ой части «Основ химии» Д. И. Менделеева, изд. 1928 г. Простое и быстрое разделение цериевых редких земель Ce, La, Di — см. Г. и В. Бильц, «Примеры для упражнений по неорганической экспериментальной химии», Одесса, 1908, 256—264. Разделение иттриевых и эрбиевых земель — см. статью Н. А. Орлова (Ж. Р. Х. О., 60, вып. 3, 1928).

[2] B. S. H o p k i n s, L. Q u i l l, Proc. Nat. Ac. Sc. Wash. 19, 64, (1933); реферат Z. anal. Ch. *89*, 438 (1934). Е г о ж е, об европии Trans. Electroch. Soc. *66*, 49 (1934), Am. Soc. *57*, 241 (1935).

Что же касается комплексных тиосолей, то можно получить $(NH_4)_2CuS_4$, $(NH_4)_2MnS_4$, $(NH_4)_2MoS_6 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2WS_4$, $(NH_4)_3AsS_4$, NH_4VS_4, $Na_2Au_2S_4 \cdot 8H_2O$, K_2PtS_4, Na_2PdS_4, $Na_2InS_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2Mn_2S_5$.

Вообще растворимы в сернистых щелочах из более редких элементов следующие соли: GeS_2, V_2S_3, SnS_2 (R_2SnS_3), VS_2($R_2V_2S_5$), Tl_2S_3($R_2Tl_2S_4$), RhS, Ir_2S_3, IrS_2, Cr_2S_3($R_2Cr_2S_4$).

TaS_2 дает с Na_2SO_3 и S растворимые тиосоли; UO_2S растворим в $(NH_4)_2CO_3$.

Трудно растворимые соединения элементов переводятся в раствор следующими способами:

Ti^{III} → винной кислотой + NaOH в избытке,

Ti^{IV} → салициловой кислотой,

Nb^{V} → в избытке оксалата аммония,

Zr^{IV} → в избытке оксалата аммония.

При расчетах количеств активатора весьма удобно пользоваться вспомогательными таблицами, в которых указано содержание металла в 1 *мл* 1%-ного раствора.

ОТДЕЛ III

ЛЮМИНОФОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТЕХНИКЕ

Глава IX

СВЕТЯЩИЕСЯ СОСТАВЫ ВРЕМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ

§ 1. Общие свойства светящихся составов временного действия

Технически применяемые светящиеся составы временного действия представляют собой в основном сульфиды Ca, Sr, Ba и значительно реже — Mg, Zn, Cd. Для них имеется весьма большое количество разнообразных рецептур в зависимости от условий, которые выдвигаются практикой.

Наиболее важным с практической стороны и притом наиболее изученным является класс сульфидов щелочноземельных металлов: CaS, SrS, BaS. Сульфиды щелочноземельных металлов обладают обоими видами процессов — мгновенным и длительным. Из них практическое значение имеет лишь длительный процесс.

Полосы возбуждения длительного процесса представляют собой несколько довольно узких (шириной не свыше 300 Å) селективных максимумов. Полосы излучения (фосфоресценции) представляют собой обычно размытые спектральные участки (шириной около 500—1000 Å) с довольно хорошо определенными максимумами интенсивности. У люминофоров, активированных редкими землями, наблюдается аномалия, заключающаяся в том, что полосы весьма многочисленны и узки, достигая 5 Å, и характерны в основном лишь для данного активирующего металла.

При длительном процессе спектр излучения состоит из нескольких полос фосфоресценции, обычно обозначаемых α, β, γ, δ, ν, ρ (последние для ультрафиолетовых и инфракрасных полос). Следует отметить, что под полосой фосфоресценции условились понимать совокупность частот, к которым могут быть приложены общие для них свойства — возбуждение, затухание и температурные условия. Поэтому в некоторых случаях можно встретить индексирование той или иной полосы (например α_1, α_2 и т. п.), что указывает на распадение данной групповой полосы на несколько максимумов, обладающих одними и теми же свойствами. Правда, следует оговориться, что эта условность не всегда строго выдержана. Главная полоса обычно довольно легко распознается по своей интенсивности, легкой возбудимости и правильности появления, даже при незначительном

содержании активатора. Обычно главные полосы обозначаются индексом α, горячие β и холодные γ.

Каждая полоса излучения длительного процесса имеет свой собственный максимум (один или несколько) и свои температурные пределы, за которыми она переходит в соответствующее мгновенное излучение. Отсюда могут изменяться и цвет свечения и длительность

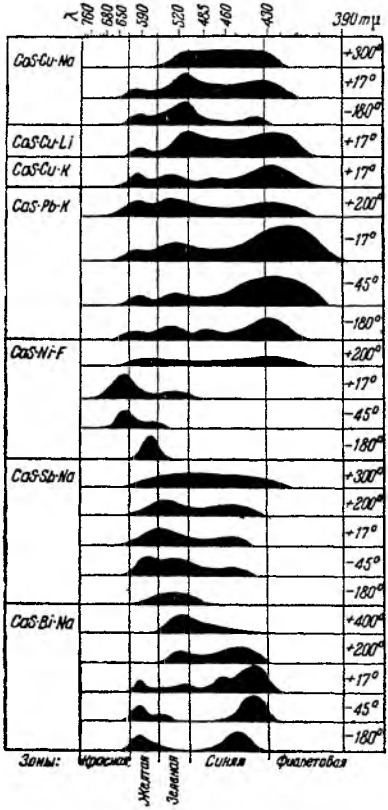


Рис. 54. Изменение спектрального распределения излучения CaS-фосфоров в зависимости от температуры по Ленарду.

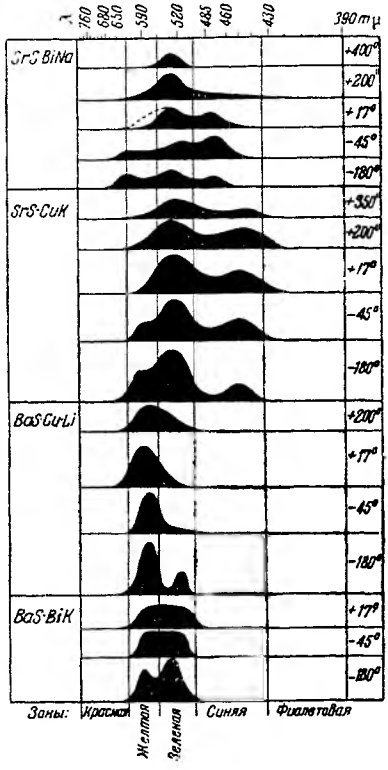


Рис. 55. Изменение спектрального распределения излучения SrS- и BaS-фосфоров в зависимости от температуры по Ленарду.

излучения. В качестве примеров зависимости спектрального распределения излучения щелочноземельно-сульфидных люминофоров от температуры приводятся (рис. 54—55) по данным Ленарда и Клатта [257].

Помимо процесса собственного затухания при щелочноземельно-сульфидных люминофорах имеют место оба случая вынужденного затухания — световспышка и гашение. Изучение спектрального распределения световспышки приводит к следующим выводам. Ей

подвергаются в основном главные и также горячие полосы излучения фосфоресценции. Для главных полос эффект начинает постепенно увеличиваться приблизительно с 1500 mμ и достигает макси-

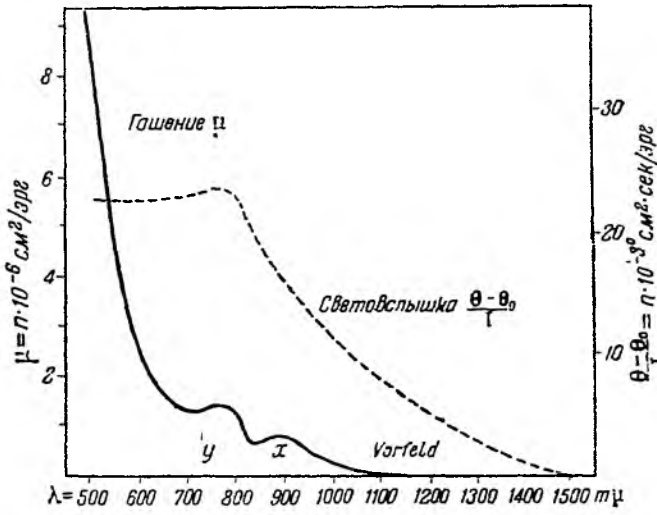


Рис. 56. Вынужденное затухание CaS · Bi по Ленарду.

мума около 800 mμ, т. е. подобного рода вынужденное затухание происходит лучше от красных волн, чем от инфракрасных. Инфракрасная часть до максимума обычно именуется *передним полем* (Vorfeld). Для горячих же полос имеется почти всегда совпадение со спектральным распределением гашения, почему в этом случае имеет место сосуществование обоих явлений. Главные полосы характеризует наличие чистой световспышки.

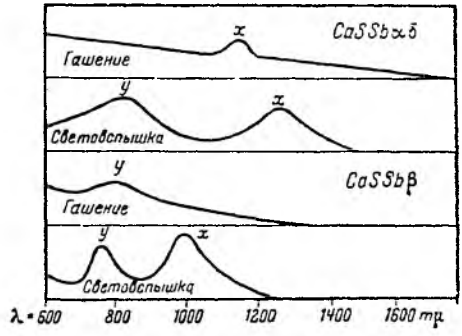


Рис. 57. Вынужденное затухание CaS · Sb по Шаперу.

Максимумы в спектральном распределении радиационного вынужденного затухания обычно обозначаются индексами x, y, z (от более длинных волн к коротким) (рис. 56—58).

Люминофоры на основе сульфидов щелочноземельных металлов в значительной степени обладают гасящим трибоэффектом, что существенно в практическом отношении. По своей твердости они располагаются следующим образом:

а) мягкие люминофоры

CaS, (CaSrS, CaBaS);

б) люминофоры средней твердости

BaS, CaSrS, CaBaS (CaSr BaS);

в) твердые люминофоры

SrS, SrBaS (CaSrBaS).

Твердость может изменяться при изменениях соотношений между R и S. Устранение гасящего трибоэффекта достигается следующими мероприятиями при изготовлении люминофора:

а) уменьшением температуры прокаливания,

б) уменьшением времени прокаливания при высоких температурах,

в) уменьшением количества плавней и исключением тугоплавких плавней,

г) уменьшением количества вводимой серы.

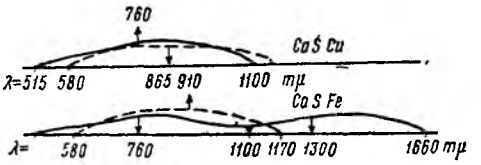


Рис. 58. Вынужденное затухание CaS · Cu и CaS · Fe по Шелленбергу: сплошная линия — световспышка, пунктир — гашение.

Наилучший же эффект достигается введением специальных мягчащих вторичных растворителей, к которым предъявляются следующие требования: 1) тугоплавкость, 2) химическая стойкость, 3) сохранение цвета свечения основного растворителя.

Из исследований Жирова [106, 108] выяснилось еще и следующее весьма существенное обстоятельство: вызывать мягчащее действие без уменьшения общей световой суммы люминофора способны только те вторичные растворители, которые могут входить в один центр с первичным растворителем, т. е. обладают аналогичной кристаллической решеткой. Из вторичных растворителей лучше всего удовлетворяет поставленным требованиям окись магния, не реагирующая, как установил автор, с основным веществом люминофора и поэтому не влияющая на цвет свечения. К тому же MgO достаточно тугоплавка, устойчива и изоморфна с сульфидом. Ввиду плохой смешиваемости количество вводимой MgO различно для различных люминофоров. Мягкие люминофоры не нуждаются в MgO, для средних оптимум лежит при 10—20%, для твердых — при 25—30%. Как правило, следует вводить MgO в SrS-, BaS- и CaSrBaS-люминофоры. Особенно же большие количества (до 30%) вводятся в SrS- и SrBaS-люминофоры.

Однако во многих случаях и эти предупредительные меры не достигают поставленной цели. В таком случае, единственным верным методом является уничтожение гасящего трибоэффекта путем регенерации центров нагреванием. Время, необходимое для этого, зави-

сит от самого люминофора, температуры регенерации и количества вещества. Так, Вентиг [468] приводит для CaS·Bi следующие данные:

700°	25 мин.
550°	>2 час.
700°	1 час
800°	10—20 мин.
900°	10 мин.
1000°	5 мин.
1200°	2 мин.

Но некоторые люминофоры (например, SrS · Zn) с большим трудом восстанавливают свое полное свечение. В таком случае оказывает хорошее действие растирание свежепрокаленного, еще горячего люминофора. По Ленарду для CaS · Bi в этом случае происходит увеличение светосуммы в 1,2 раза.

Кроме гасящего трибоэффекта, сульфиды щелочных земель еще чернеют при облучении (фототропия). Произведенные в последние годы Ротшильдом [354] исследования над причинами фототропии фосфоресцирующих сульфидов привели его к следующим общим выводам:

а) активаторы не оказывают существенного влияния на почернение сульфида от света,

б) основной эффект фототропизма зависит от плавней, серы и оснований растворителя.

Из плавней минимальной фототропией обладают литиевые соли, особенно Li_2SO_4, несколько меньше — Li_2CO_3. Также аналогично действует CaF_2. Сильным эффектом обладают калийные и особенно натровые соли (причем карбонаты сильнее сульфатов), наибольший же эффект получается для NaCl и бромидов. Не уступающий этому эффект происходит при увеличении количества вводимой серы до предела, выражаемого отношением 3S : 4CaO. Низкие температуры прокаливания и замена CaO на $Ca(OH)_2$, как и вообще присутствие веществ, содержащих воду, дают сразу сильно окрашенный продукт. См. также у Мурело [167].

Зависимость фотолюминесценции щелочноземельных сульфидов от толщины слоя изучена на нескольких люминофорах, особенно для CaS, Bi. Для последнего при тонких слоях (до 0,015 *мм*) светосуммы пропорциональны толщине, полное же возбуждение имеет место при 0,057 *мм*. Поэтому толщина 1 *мм* уже практически может считаться бесконечно большой.

§ 2. Получение сульфидов

Щелочноземельные сульфиды могут быть получаемы на основе многочисленных теоретически возможных реакций. Все многообразие этих методов может быть сведено к следующим основным группам:

Методы синтетические (из элементов). Применения в синтезе люминофоров не имеют (исключая получение MgS и BeS).

Методы с введением серы. Вводится или элементарная сера (обычно в окислы, гидроксиды и карбонаты) по уравнениям:

$$4RO + 4S = 3RS + RSO_4.$$

$$4R(OH)_2 + 4S = 3RS + RSO_4 + 4H_2O,$$

$$4RCO_3 + 4S = 3RS + RSO_4 + 4CO_2$$

или сера получается из ее соединений. Изредка сульфиды получают взаимодействием хлоридов с сероводородом (особенно для BeS). В случае же применения кислородных соединений реакция усложняется либо восстановлением (H_2S, CS_2), либо разложением тиосоединения (RS_2O_3), почему они должны быть отнесены к группе комбинированных методов.

Методы разложения:

$$4RSO_3 = RS + 3RSO_4$$

$$4RS_2O_3 = RS + 3RSO_4 + 4S.$$

Указываемая иногда вторая реакция разложения тиосульфатов

$$2RS_2O_3 = RS + RSO_4 + S + SO_2,$$

повидимому, не имеет места при высоких температурах.

Методы восстановления. Восстановителями солей кислородсодержащих кислот серы могут служить многочисленный вещества — водород, углерод и его соединения, металлы (например, Al, Mg), сероводород и др. С Al и Mg восстановление идет весьма энергично и сопровождается вспышкой, при больших количествах опасной. Восстанавливаемыми веществами обычно служат сульфаты или лучше сульфиты. Из углеродистых соединений для восстановления, помимо самого углерода, CH_4 и CO применяются углеводы (сахароза, глюкоза, крахмал).

Комбинированные методы. К ним относится большое число способов. Так, введение серы в виде CS_2, H_2S с одновременным восстановлением может быть осуществлено для многочисленных соединений (RO, $R(OH)_2$, RCO_3, RSO_3, RSO_4). Методы разложения, сопровождающиеся выделением серы, могут быть скомбинированы с методами введения серы в окислы, гидроокиси и карбонаты, причем используется выделяющаяся сера:

$$RS_2O_3 + RO = RS + RSO_4;$$

$$RS_2O_3 + R(OH)_2 = RS + RSO_4 + H_2O$$

$$RS_2O_3 + RCO_3 = RS + RSO_4 + CO_2;$$

$$4RS_2O_3 + 4R'O = RS + 3R'S + 3RSO_4 + R'SO_4.$$

Методы же восстановительные удобно совмещать с теми, при которых в качестве побочных продуктов получаются сульфаты[1].

[1] Авт. свидет. СССР 43882 (1935).

Ванино указывает, что наличие полисульфидов в пределах от $^1/_2$ до $2^1/_2\%$ улучшает качества люминофоров. Значение полисульфидов в строении центров фосфоресценции еще не выяснено, но влияние их на качество люминофоров, особенно на интенсивность свечения, несомненно. Люминофоры, содержащие полисульфиды, имеют яркую собственную окраску.

В зависимости от методов изготовления щелочноземельные сульфиды получаются более или менее загрязненными вторичными растворителями, из которых наиболее распространенными являются окиси и сульфаты. Последние весьма часты при способах со введением элементарной серы. Чистые сульфидные люминофоры часто обладают свойствами, значительно отличающимися от смеси $RS + RSO_4$.

Препарат с 96% CaS получается по Тиде прокаливанием $CaCO_3$ в струе $CS_2 + N_2$ выше 1000° в течение 20 мин., содержащий 85%— восстановлением $CaSO_4$ водородом при 850—900° в течение 45—60 мин. Следует учесть то обстоятельство, что препараты, содержащие 85 и выше процентов CaS, шлакуют тигли, что было замечено Тиде и автором, но в случае обычного $CaSO_4$-содержащего сульфида это явление не происходит [1].

Активирование следует производить либо прокаливанием в струе H_2, либо совместным предварительным осаждением с $CaCO_3$ (по методу смешения Лекок де Буабодрана).

Практическое применение для технического получения щелочноземельных сульфидных люминофоров могут иметь способы, основанные или на введении серы в окиси, гидроокиси и карбонаты, или на разложении тиосульфатов (и отчасти сульфитов) в присутствии углеводов в качестве восстановителей и на использовании S с RO, $R(OH)_2$, RCO_3.

Количества элементарной серы, предлагавшиеся разными авторами для работы по первому методу, довольно разнообразны в силу того, что серу приходится брать в количествах, значительно превышающих теоретические, поскольку она полностью не успевает вступать в реакцию. Ленард и Клатт вводили на каждые 100 *г* CaO 65,5 *г* S, на 100 *г* $SrCO_3$ 40,0 *г* S, на 100 *г* $BaCO_3$ 22,5 *г* S. Ванино пришел к заключению, что лучше всего брать на 100,0 *г* CaO 155,0 *г* S. При этом достигается содержание серы в препарате 11%, дальнейшее увеличение снижает фосфоресценцию. Систематическую проверку произвел Верниц, нашедший, что для всех оснований (CaO, $SrCO_3$, $BaCO_3$) оптимальным количеством является 30 *г* серы на 100 *г* основания. Эти данные были подтверждены автором и для $CaCO_3$.

Кроме серы исследователи вводили для восстановления попутно получающихся сульфатов еще и восстановитель — органическое вещество, в качестве которого Ванино и Верниц рекомендуют крахмал. Указанные авторы применяли его при работе с CaO и считали излишним для $SrCO_3$ и $BaCO_3$. Оптимальное количество — 6 *г* на

[1] Герм. пат. 404491 (1924).

100,0 *г* CaO. Жировым [1] было предложено заменять крахмал более чистыми углеводами — сахарозой, глюкозой и т. д. При этом оказалось, что введение восстановителя благоприятно и при Sr-люминофорах, но противопоказано для BaS. Особенно важно введение восстановителя при работе с $CaCO_3$.

Рассмотрим, наконец, методы, основанные на применении тиосульфатов и сульфитов. Осаждение спиртом тиосульфата стронция, получающегося обменной реакцией

$$SrCl_2 + Na_2S_2O_3 = SrS_2O_3 + 2NaCl,$$

приводит к значительному загрязнению препарата. Примесь последнего по Мурело достигает до 26,92% без алкоголя и 15,78% при осаждении алкоголем [296]. Несколько лучше обстоит дело с BaS_2O_3, трудно растворимым и легко и без особых потерь очищаемым кристаллизацией.

Жировым [2] этот метод был несколько усовершенствован путем перехода на нитраты Sr и Ba и осаждением их тиосульфатом натрия в водно-ацетоновом растворе.

Ввиду сильной растворимости и трудности очистки тиосульфата стронция, для Ca-люминофоров он заменяется $CaSO_3$. Легко очищается также Na_2SO_3, но еще более удобно натровые соли заменить соответствующими солями аммония, получаемыми очень просто в исключительно чистом виде по уравнениям:

$$2NH_3 + SO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_3;$$
$$(NH_4)_2SO_3 + S = (NH_4)_2S_2O_3.$$

Далее, перевод тиосульфатов и сульфитов в сульфиды достигался восстановительным прокаливанием с углеводами, например сахарозой, из расчета:

$22{,}0\ г\ CaSO_3 \cdot 2H_2O + 5{,}8\ г\ C_{12}H_{22}O_{11}$ на $10{,}0\ г$ CaS;
$24{,}0\ г\ SrS_2O_3 \cdot 5H_2O + 3{,}5\ г\ C_{12}H_{22}O_{11}$ на $10{,}0\ г$ SrS;
$14{,}0\ г\ BaS_2O_3 \cdot H_2O + 4{,}0\ г\ C_{12}H_{22}O_{11}$ на $10{,}0\ г$ BaS.

При обычном разложении тиосульфатов выделяющаяся избыточная сера не используется. Поэтому более рационально комбинировать все три метода — тиосульфатный, восстановительный и метод со введением серы в окиси, гидроокиси и карбонаты. Для CaS выгоднее применять окись, для SrS и BaS — гидроокиси или лучше, карбонаты, которые содержат меньше кристаллизационной воды, что упрощает работу. При употреблении солей, содержащих много кристаллизационной воды (например, смесей $R(OH)_2 + RS_2O_3$), техника изготовления люминофоров видоизменяется: хорошо растертая смесь оснований смачивается активатором и обезвоживается, после чего уже добавляются восстановитель и плавень, и тогда производится прокалка. В процессе обезвоживания, проводимого постепенным

[1] Авт. свидет. СССР 34666 (1934).
[2] Авт. свидет. СССР 43882 (1935).

нагреванием до 400—500°, одновременно происходит образование сульфида.

Таким образом наилучшие результаты получаются:

а) с серным методом — для CaS, CaSrS, CaSrBaS, BaS;

б) с тиосульфатным методом — для SrS, SrBaS;

в) с комбинированным методом — для BaS, SrBaS, CaBaS, CaSrBaS (см. приложение табл. II).

§ 3. Активаторы

Металлы, активирующие сульфиды щелочных земель к свечению, дают либо полосатые спектры, либо линейчатые. Последние наблюдаются в случае применения редких земель. По характеру активации металлы могут быть разделены на следующие категории:

1) Сильные активаторы, могущие применяться самостоятельно без других добавок:

$$Mn = Bi > Sm \geqslant Cu \geqslant Sb > Tl > Zn > Pb.$$

2) Активаторы, применяющиеся в качестве дополнительных,

$$Tl \geqslant Tl > Rb > Cs > V > Zr > U.$$

3) Активаторы для высоких температур (термоактиваторы)

Nd, Pr, Tb.

4) Дразнящие активаторы. Сенсибилизирующее действие других активаторов Au (для Bi, Mn), Gd, Bi, Pb, Ag (для Sm), Pb, Ag (для Pr), Pr (для Pb).

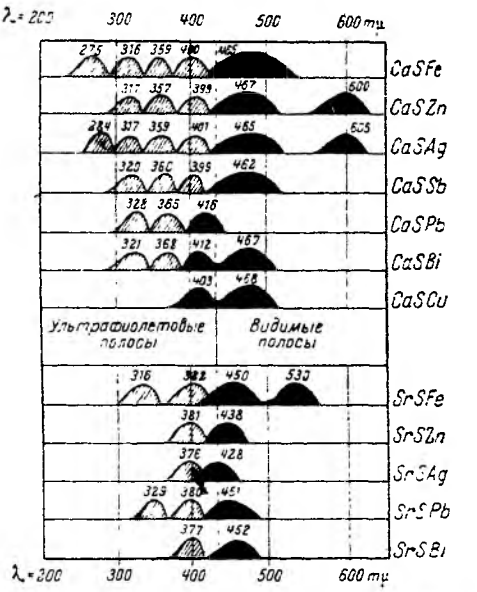


Рис. 59. Спектры излучения CaS- и SrS-фосфоров по Шелленбергу.

5) Гасящие активаторы. Металлы VIII группы, возможно еще Cr и отчасти Mn.

Наиболее яркие цвета дают следующие комбинации:

красный цвет — CaS · Ni, BaS · CuRb,
оранжевый цвет — BaS · Cu, CaS · Sm, SrS · Sm, CaS · Mn,
желтый цвет — CaS · Mn, BaS · Pb, BaS · Bi, BaS · Cu, CaS · Sb,
желто-зеленый цвет — SrS · Th, SrS · Zn, SrS · Mn, BaS · Bi,
зеленый и сине-зеленый цвет — SrS · Bi, CaS · Cu, SrS · Cu,
синий и фиолетовый цвет — CaS · Bi, CaS · Th, SrS · Ag.

О цветах свечения, наблюдавшихся при разных активаторах, см. табл. 14. Спектры излучения наиболее известных люминофоров, повторно изученные Шелленбергом [367], приведены на рис. 59.

Растворитель / Активатор	CaS	SrS	BaS	Растворитель / Активатор	CaS	SrS	BaS
Sc	УФ(3)	УФ(3)	○	Y	Ж(10)? УФ(3)	УФ(3)	○
Ti	○	○	○	Zr	Г(7)	ЗЖ(7)	○
V	СЗ(7) Р(10)	ЗЖ(7)	○	Nb	○	○	○
Cr	⊖ (2)	⊖ (2)	⊖ (2)	Mo	З,ЖЗ(1)? О(12)?	○	○
Mn	Ж,О(2,12) П,ЖЗ(13)	ЖЗ,Ж(2)	⊖ (2)	Ma	○	○	○
Fe	Г, УФ (9,11)	Г, УФ (9,11)	○	Ru	ЖЗ(1)?	○	○
Co	○	○	○	Rh	ЖЗ(1)?	○	○
Ni	К(2) СЗ(6)	ИК(5)	○(2,5)	Pd	Ж(7)	○	○
Cu	С, З, ЖЗ (2)	С,СЗ, ЖЗ (2)	Ж, О, К (2, 6, 7)	Ag	П,О,УФ (2,9)	О,Ф(2)	⊖ (2)
Zn	З(2) СЗ(13)	З, ЖЗ(2)	⊖ (2)	Cd	З(1) ЖЗ(2)	⊖ (2)	⊖ (2)
Ga	○	○	○	In	ГЗ(7)	ЗЖ(7)	Ж (7)
Ge	○	○	○	Sn	З(1) ЖЗ(2)	○	○
As	ЖЗ(1)?	ЖЗ, З(1)?	○	Sb	Ж,О(2,8) Ж,З(12)	З,ЖЗ,З (8)	⊖(2,8
Se	⊖ (1)	⊂ (2)	⊖ (2)	Te	⊖ (2)	○ (2)	○ (2)
Rb	П(13)?	○ (2)	○ (6)?	Cs	○	○	○

Цифры в скобках указывают литературные источники:

1 — Вернейль [463], 2 — Ленард-Клатт [257], 3 — Томашек [431], 4 — Ковал —106], 8—Шапер [366], 9 — Шелленберг [367], 10 — Васильев [93], 11 — Венти

Условные обозначения:

○ — не исследован, ⊖ — отказ, К — красный, О — оранжевый, Л — лимонны пурный, Р — розовый, ИК — инфракрасный, УФ — ультрафиолетовый, ? -

Таблица 14

металлов в зависимости от активатора

Растворитель / Активатор	CaS	SrS	BaS	Растворитель / Активатор	CaS	SrS	BaS
La	УФ(3)	УФ 3)	○	Ta	Ж(10)?	Ж(10)?	○
Ce	К,Ж,З,Г (12)?	○	○	W	○	○	○
Pr	К,З(3)	Ж(3)	○ (3)	Re	○	○	○
Nd	З(3)	З(3)	○ (3)	Os	Ж(7)	○	○
Sm	ОЖ(3)	О,Ж(3)	Ж (3)	Ir	ЖЗ(7)	○	○
Eu	○	○	○	Pt	З(7)	Р(11)	○
Gd	УФ(3)	УФ(3)	○	Au	З(7)	З(7)	○
Tb	С(3)	Ф(3)	○ (3)	Hg	З(1.12)	○ (2)	○ (2)
Dy	○	○	○	Tl	○?	○?	○?
Ho	○	○	○	Pb	С. СЗ (1,2,6)	С,З(2)	Ж,О(2)
Er	Л(4,7)	Ж,З(7)	○	Bi	Ф,С(1.2,6)	СЗ(2,6)	Ж,О(2)
Tu	○	○	○	Po	○	○	○
Yb	УФ(3)	УФ(3)	○	Th	Ф(7,13)	ЖЗ(6,7)	○
Lu	УФ(3)	УФ(3)	○	Pa	○	○	○
Hf	○	○	○	U	Г,С(12)? ЖЗ(13)	○	Ж(7)?

ский-Гарнье — [263]. 5 — Паули [323], 6 — Ванино [447—455], 7 — Жиров [105, [468], 12 — Майер [290], 13 — [487].

Ж — желтый, З — зеленый, С — синий. Г — голубой, Ф — фиолетовый, П—пурсомнительный.

Среди редких земель активирующей способностью обладают лишь элементы, дающие окрашенные соли; бесцветные, особенно гадолиний, повидимому, активируют в ультрафиолетовой части. Активирующие в видимой части по силе активации располагаются по некоторым данным в ряд:

$$Sm > Pr > Tb > Nd > Ce > Er.$$

Для самария и празеодима сила свечения для CaS > SrS > BaS; для тербия — SrS > CaS. BaS плохо активируется редкими землями.

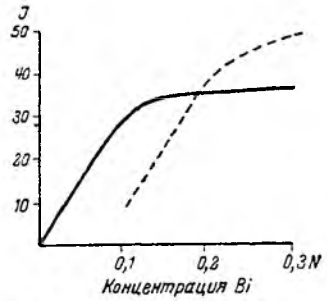


Рис. 60. Оптимум активации для длительного процесса (сплошная линия) и мгновенного процесса по Ленарду при CaS·Bi.

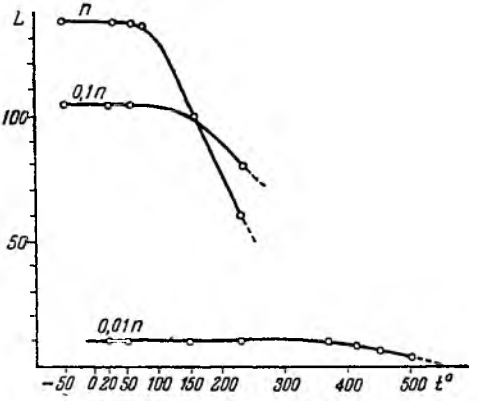


Рис. 61. Зависимость светосумм CaS · Bi от содержания активатора и температуры среды по Куппенгейму.

Наибольшее практическое значение среди щелочноземельных сульфидов имеют люминофоры, активированные висмутом, как обладающие наибольшей яркостью и длительностью свечения. Затухание этих люминофоров в зависимости от различных факторов — температуры среды, содержания активатора и т. п. — было изучено Ленардом и др. (рис. 60—62). Вообще при введении все увеличивающихся количеств активатора яркость свечения сначала нарастает линейно, затем достигает некоторого оптимума и потом с дальнейшим увеличением содержания активатора довольно быстро спадает. Та концентрация активатора, при которой достигается максимум светосумм, называется по предложению Ленарда *нормальной* и обозначается *n*.

Оптимумы концентраций пока что определяются чисто эмпирически. Весьма интересным фактом является зависимость длительности свечения от положения верхнего мгновенного состояния, а именно, чем больше температурный интервал между оптимумом длительного процесса и верхним мгновенным состоянием, тем больше длительность свечения (Ленард и Гауссер [12].) Для особо длительно работающих люминофоров эта разница должна быть не менее 100° С.

Весьма важные и практически интересные полиактиваторные системы, к сожалению, изучены весьма неполно и сведения, главным образом, относятся к гасящему действию некоторых комбинаций. Так, Ленард и Гауссер указывают для CaS·Bi следующие данные. Наличие уже 0,000006 *г* Fe в 1,0 *г* CaS·Bi 0,023 *п* уменьшает светосуммы до 65%. Менее чувствителен CaS·Bi к загрязнению медью — присутствие 0,00002 *г* Cu уменьшает светосуммы менее чем на 5%,

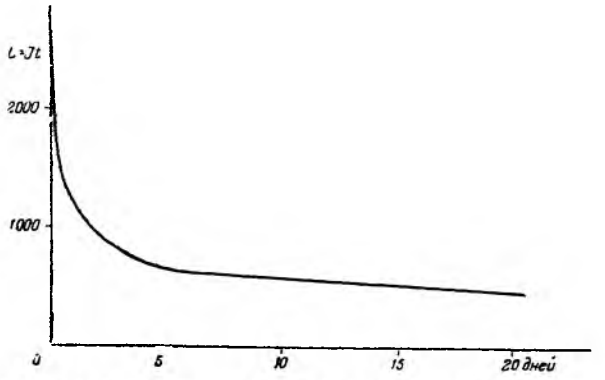


Рис. 62. Затухание CaS · Bi по Ленарду и Гауссеру.

но при 0,0002 *г* Cu — уже на 45%. Для системы Mn + Cu было найдено, что при малых концентрациях обоих активаторов свечение смешанное, при больших концентрациях Mn он полностью подавляет свечение меди (рис. 63).

Шелленберг [367] приводит другой пример: свечение Fe-люминофоров полностью подавляется ничтожными следами меди. Аналогичное явление Жиров наблюдал и с платиновыми металлами.

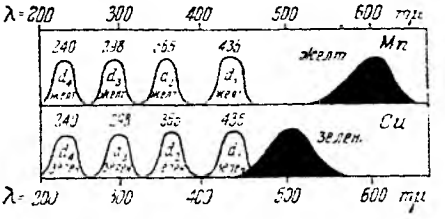


Рис. 63. Возбуждение и излучение CaS · MnCu по Шмидту.

Первые более систематические попытки изучения взаимодействия активаторов принадлежат Ротшильду, изучавшему комбинации полосовых и линейчатых активаторов. В своем первом сообщении он указывает, что при введении в Sm-люминофоры незначительных следов Bi первые получают способность возбуждаться более длинноволновым излучением, чем обычно [353]. Это явление Ротшильдом было названо *сенсибилизированной фосфоресценцией*. Сенсибилизация начинается уже при содержании 0,0000003 *г* Bi. Содержание 0,000004 *г* Bi достаточно для получения максимального эффекта. Дальнейшее увеличение содержания Bi вызывает уже при 0,0002 *г* Bi преобладание свечения последнего, причем висмутовое свечение

слабее чем в чисто Bi-люминофорах. Это явление было проверено автором, причем данные Ротшильда в основном подтвердились. Ротшильд объясняет такое действие комбинации Bi + Sm способностью их давать смешанные кристаллы. В последующем сообщении эти исследования Ротшильда были им расширены (рис. 64). Далее будут приведены данные не только о RS-, но и о RO-люминофорах, чтобы не разбивать единый по существу материал.

Системы с самарием. Введение висмута в самариевый люминофор вызывает сильное увеличение интенсивности самариевых линий, сопровождающееся их уширением, особенно при CaS. При этом наблюдается следующее интересное явление. При возбуждении CaS · SmBi фильтрованным ультрафиолетовым светом ртутной лампы сначала преимущественно излучается свечение висмута и только спустя некоторое короткое время выступает с увеличивающейся интенсивностью свечение самария. При этом излучение красной γ-полосы Bi от введения Sm почти полностью подавляется, в то время как α-полоса ослабляется весьма слабо. При температуре же 100° наблюдается некоторое увеличение интенсивности. Фосфоресценция (послесвечение) тоже значительно интенсивнее, чем при CaS · Sm.

Для CaO · Sm действие висмута выступает еще более сильно, чем для CaS · Sm. В то время как чистый CaOSm даже под ртутной лампой не светит, для CaO · Sm · Bi наблюдается свечение сильной интенсивности. SrS-люминофоры ведут себя аналогично кальциевым.

Добавление свинца к CaS · Sm не оказывает такого действия, как висмут. Увеличение эффекта от действия Pb наблюдается только при 100°. Зато со SrS · Sm получается резкое увеличение интенсивности свечения самария при почти полном подавлении свинцовой полосы при нормальной температуре. Подобно CaO · SmBi ведет себя и CaO · Sm · Pb, тогда как без добавления Pb свечение не наблюдается. Излучение свинца, как и при CaS · SmPb, здесь также отсутствует.

Введение меди дает ухудшение свечения, но добавление серебра действует сенсибилизирующе.

Системы с празеодимом отличаются от самариевых тем, что висмут не действует сенсибилизирующе и смешанный люминофор светит хуже чисто висмутового. В данном случае Pr является гасящим активатором для висмута. Прибавление свинца к CaS · Pr-люминофору вызывает сильную сенсибилизацию. CaS · Pr дает только красную α-группу, от свинца возбуждается уже зеленая β-группа. Тот же эффект имеет место и со SrS · PrPb. Примечательно что Pr не заглушает полос Pb. Медь вызывает ухудшение свечения, с серебром наблюдается небольшое выступление зеленой β-полосы при CaS · PrAg и заметный эффект в SrS · Ag. В этом случае роль активаторов обратная—празеодим является сенсибилизатором (дразнящим активатором) для серебра, а не наоборот. Получается интенсивное голубое свечение, присущее Ag, без всякого выступления Pr-линий и полос. При этом ни Nd, ни Yt не оказывают подобного действия.

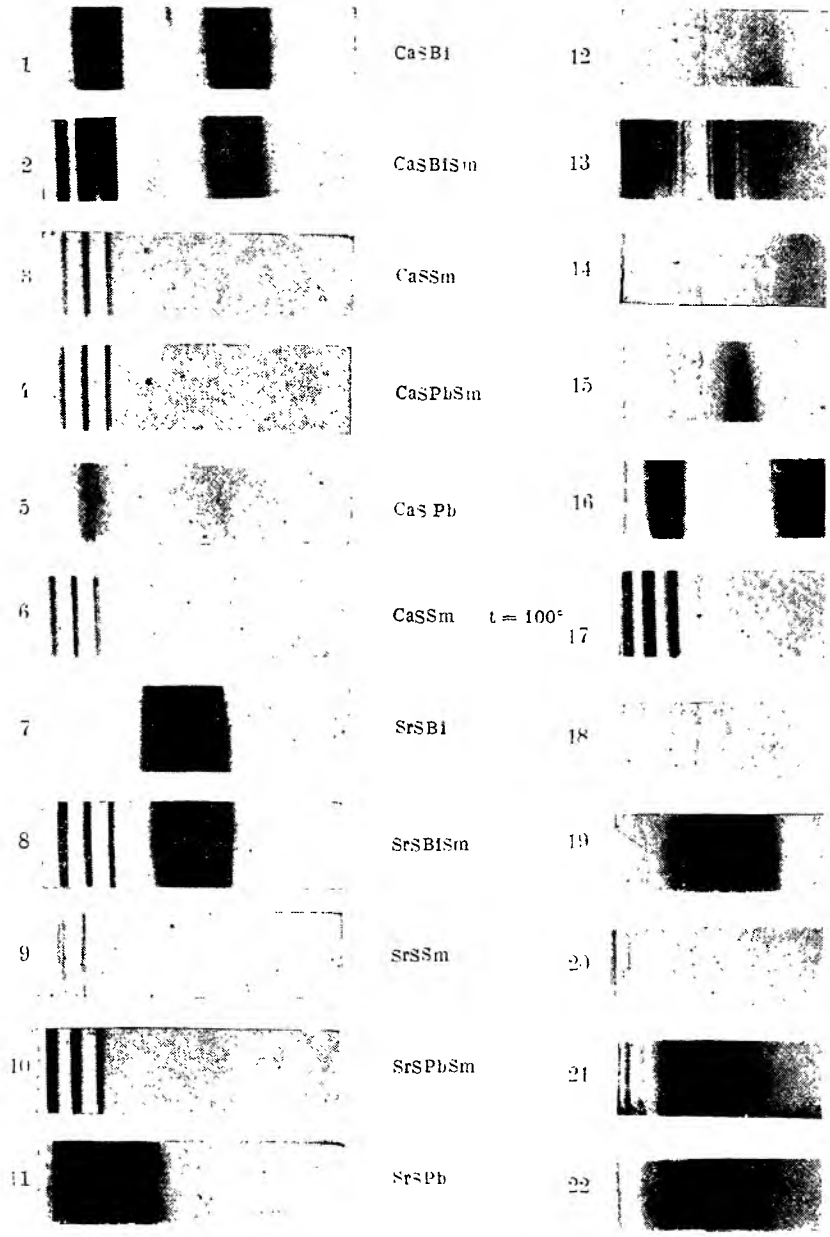


Рис. 64. Спектры излучения сенсибилизированных люминофо

Таким образом по Ротшильду сенсибилизирующее действие может быть представлено следующей таблицей (табл. 15).

Таблица 15

Сенсибилизирующее действие активаторов по Ротшильду

Сенсибилизирующий активатор	Основная система					
	CaS			SrS		
	Sm	Pr	Ag	Sm	Pr	Ag
Bi	—	—	—	+	(—)	—
Pb	—	+	—	—	—	—
Ag	—	~	—	(—)	(—)	—
Cu	—	(—)	(—)	—	—	—
Sm, Nd, Y	—	—	(—)	—	—	(—)

\+ — действие при нормальной температуре.
◡ — действие при нагревании.
~ — слабое действие.
(—) — отказ.

По наблюдениям А. Е. Любанского повышение длительности свечения замечается при введении в качестве дополнительного активатора золота. По Томашеку сенсибилизирует при самарий гадолиний. Поэтому весьма интересна система Bi—Sm—Gd.

§ 4. Сложные люминофоры

Весьма хорошие результаты дали смешанные люминофоры, позволившие значительно расширить диапазон цветов свечения, простирающийся ныне на все почти оттенки спектра. Повидимому, первая попытка дать такие смешанные люминофоры принадлежит, как уже было упомянуто, Мурело [296], получавшему смеси SrS · BaS, SrS · CaS и BaS · CaS и подвергавшему их аналитическому химическому обследованию. Из этих наблюдений видно, что 50%-ному соотношению основных карбонатов данных щелочных земель соответствуют приблизительно равные весовые соотношения сульфидов по весу, в эквимолекулярных количествах выражаемые отношениями 3BaS · 4SrS, 2SrS · 3CaS и BaS · 2CaS.

Более тщательно этот вопрос изучался Ванино [23, 24], давшим целую серию практически применяемых рецептур смешанных люминофоров, активированных в основном висмутом. Для двойных и тройных систем растворителей брались равные части карбонатов или окисей, что соответствует вышеприведенным цифрам; при этом получались следующие цвета:

$Ca_{50}Sr_{50}S_{100}$ · Bi — голубой,
$Ca_{50}Ba_{50}S_{100}$ · Bi — темносиний, фиолетовый,
$Sr_{50}Ba_{50}S_{100}$ · Bi — яркозеленый,
$Ca_{34}Sr_{33}Ba_{33}S_{100}$ · Bi — голубой (слегка зеленоватый).

Система CaS—CaO—$CaSO_4$ представляет значительный практический интерес, ибо в технических люминофорах при многих мето-

дах изготовления имеет место смесь всех трех растворителей. Эта система при активировании висмутом была изучена сначала Ленардом и Гауссером, а затем Бандовым [143]. Последний в качестве плавня применял NaF в отношении 0,0275 NaF : 1,0 CaS.

В результате этих исследований было найдено, что если светосумму 100% CaS · Bi-люминофора принять за 100%, то введение 40% $CaSO_4$ практически совершенно не меняет светосуммы. Даже введение 75% $CaSO_4$ уменьшает светосуммы лишь на 8%. Зато введение CaO уменьшает световую сумму во много раз сильнее. Так, световая сумма для 15% CaO 76%, для 30% CaO 35%, для 45% CaO 30% по отношению к 100% CaS · Bi. Увеличение количества плавней не компенсирует спадания, причем для низких концентраций активатора преобладает оксидное, а не сульфидное излучение. Поэтому практически допустимыми примесями можно считать 10% CaO и 50% $CaSO_4$[1].

О смешанных CaSrS · Sm-люминофорах уже было сказано выше (стр. 136 и сл.). Для CaBaS · Sm наблюдается преобладание CaS · Sm спектра. Даже при 49 моль-процентах BaS интенсивности линий относятся, как Ba : Ca = 3 : 10. Введение CaF_2 и SrF_2 не дает специального смешанного излучения. Окиси, наоборот, вызывают оксидное свечение, особенно при избытке самария. Зато сульфаты совершенно не оказывают влияния — ни для длительного, ни для мгновенного процесса.

Ванино же впервые начал вводить в сульфидные люминофоры вторичные растворители из иных классов, а именно $CaWO_4$. Более детально исследованы [106, 108, 109] были некоторые вторичные растворители автором настоящего труда; сводные результаты приведены в табл. 16.

Из этих данных видно, что практическое значение могут иметь некоторые вольфраматы и фосфаты щелочных земель, а именно: $CaWO_4$, $SrWO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$ и отчасти $BaWO_4$. Оказываемые ими сдвиги свечения для RS·Bi люминофоров следующие: введение вторичных растворителей дает сдвиги свечения RSBi.

а) В сторону коротких волн $CaWO_4$, $MgWO_4$, $BeWO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$.

б) В сторону длинных волн

$$SrWO_4, \quad BaWO_4, \quad Sr_3(PO_4)_2, \quad Ba_3(PO_4)_2,$$

т. е. с увеличением атомного веса катиона растет способность сдвигать свечение в сторону длинных волн. Максимум же интенсивности свечения зато приходится на средние члены (соли Ca, Sr).

Не так давно Ротшильд [35] исследовал систему RS · Cu и нашел, что введение больше 5% CdS сильно уменьшает интенсивность свечения. Согласно с результатами, полученными автором этой книги [106], для Bi (и Cu) наблюдаются сдвиги свечения в сторону длинных волн, и только для CaS · Mn это не имеет места.

Получение сложных люминофоров с CdS производится следующим образом. В фарфоровой чашке к 0,25 *г* Li_2CO_3 и 0,25 *г* Na_2SO_4

[1] См. также англ. пат. 503769 (1939) на смесь $CaS + CaSO_4$, активатор Cu.

Таблица 16

Сдвиги свечения, вызываемые вторичными растворителями[1]

Основания		CaS·Bi								SrS·Bi								BaS·Bi						
	Вторичные растворители	10%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	80%	10%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	80%	10%	20%	25%	30%	40%	50%	60%
Вольфраматы	$BeWO_4$	—	—	Ф 3	—	—	Ф 2	—	—	—	—	Ж 1	—	—	Г 2	—	—	—	—	Ж 1	—	—	Ж 1	—
	$MgWO_4$	—	—	Л 2	—	—	Л 2	—	—	—	—	ЗС 4	—	—	ЗС 4	—	—	—	—	ЗС 5	—	—	ЗС 4	—
	$CaWO_4$	—	—	Ф 6	—	—	Ф 4	—	—	—	—	ЗС 5	—	—	ЗС 5	—	—	—	—	Л 3	—	—	Л 3	—
	$SrWO_4$	—	—	Г 7	—	—	Г 6	—	—	—	—	З 7	—	—	З 6	—	—	—	—	З 6	—	—	ЗЖ 5	—
	$BaWO_4$	—	—	Л 6	—	—	Л 5	—	—	—	—	З 4	—	—	З 4	—	—	—	—	ЛМ 4	—	—	ЛМ 3	—
Фосфаты	$Be_3(PO_4)_2$	—	—	Ф 4	—	—	—	—	—	—	—	З 5	—	—	—	—	—	—	—	Ж 3	—	—		—
	$Mg_3(PO_4)_2$	—	—	Ф 4	—	—	Ф 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$Ca_3(PO_4)_2$	ТФ8	Л 8	—	СФ8	СФ8	СФ7	СФ5	—	СЗ 8	СЗ 9	—	ЗГ 8	ЗГ 8	Г 7	ЛМ 6	—	Ж 5	ЛМ 6	—	Г 6	Г 6	—	Л 5
	$Sr_3(PO_4)_2$	Л 8	—	СФ9	—	ТС8	—	ГЗ 7	З 4	СЗ 8	—	СЗ 9	—	СЗ 7	—	СЗ 5	СЗ 5	ЛМ 6	—	ЛМ 6	—	Ж 5	—	З 4
	$Ba_3(PO_4)_2$	Ф 7	—	ТФ9	—	ТФ8	—	ТФ7	ТФ1	З 7	—	З 8	—	ЖЗ 8	—	ЖЗ 6	—	ЛМ 7	—	ЛМ 7	—	Ж 6	—	Ж 6
Арсенаты	$Sr_3(AsO_4)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	З 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$Ba_3(AsO_4)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	З 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CdS	Г 3	Г 2	—	—	—	—	—		—	ТЗ 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1] Цифры после букв — интенсивность по шкале Ленарда; Ф — фиолетовый, С — синий, Г — голубой, З — зеленый, Ж — желтый, ЛМ — лимонный, Л — лиловый, Т — темный.

прибавляют раствор активатора из расчета $3 \cdot 10^{-4}$ Cu или $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Bi и, кроме того, раствор $CdSO_4$. Затем к этой жидкости добавляют 4 *г* CaO, смесь высушивают, прибавляют 2,5 *г* серы и прокаливают при 750° в течение 1 часа. Для CaS·Pb и CaS · Mn сульфид кадмия оказывает сенсибилизирующее действие. Оба эти люминофора по данным Ротшильда в силу своей малой интенсивности не дают спектрограмм, но при добавлении CdS получаются на спектрограммах полосы этих металлов. Наибольший сдвиг получается при CaS · Cu, который обычно имеет $\lambda_{max} = 470$ mμ, для $Ca_{95}\ Cd_5S_{100} \cdot Cu$ $\lambda_{max} = 526$ mμ. При CaS·Mn получается, как уже было сказано, его полоса $\lambda_{max} = 590$ mμ. Аналогично CaS ведет себя и ZnS, вызывая сдвиг в сторону длинных волн [1]. Интенсивность свечения CaZnS·Cu больше, чем для чистого CaS · Cu. Установлено, что эти люминофоры представляют собой не смеси, а настоящие сложные люминофоры. Кроме того, возможно получение сложных люминофоров с CdS и ZnS на основе SrS. Эти люминофоры аналогичны кальциевым. Собственный цвет сильно углублен, о чем также сообщалось и автором этой книги.

§ 5. Плавни

В процессе получения фосфоресцирующих сульфидов плавни играют немаловажную роль. Без них получение высоко интенсивных люминофоров вообще невозможно. В качестве плавней обыкновенно употребляют бесцветные соли легких металлов, главным образом, первой и второй группы — Li, K, Na, Mg, Ca. По Ленарду и Клатту Rb и Cs тоже играют роль плавней, но с этим нельзя согласиться, так как вызываемые ими значительные сдвиги свечения свидетельствуют об их активирующем действии.

На действие плавней помимо катиона влияет и анионная часть. В этом отношении их можно разделить на три группы: первая — соли кислородсодержащих кислот, вторая — фториды и третья—прочие галоидные соли. По качеству плавни могут быть распределены в ряд

$$Na > K \geqslant Li > F > Cl.$$

Еще Ленард и Клатт доказали, что применение нескольких плавней дает повышенный эффект. Так, ими рекомендованы двойные и тройные системы

$Na_2SO_4 + Na_2B_4O_7$,
$Na_2SO_4 + NaF$,
$Na_2B_4O_7 + CaF_2$;

$Na_2SO_4 + CaF_2$,
$Na_2HPO_4 + CaF_2$,
$NaF + K_2SO_4$

$Li_2SO_4 + CaF_2$
$Li_3PO_4 + CaF_2$
$Na_2SO_4 + Na_2B_4O_7 + CaF_2$,

которые повышают интенсивность приблизительно на 1—2 единицы условной шкалы Ленарда по сравнению с простыми плавнями. Исключительно высокий эффект дает применение щелочных сульфидов Na_2S

[1] См. англ. пат. 503769 (1939).

и K_2S, о чем указывают Брето [157] и Иванов [2] и что было подтверждено Жировым. Эти плавни способствуют вхождению активатора в центр в виде готового тиокомплекса и этим облегчает образование центров с длительным процессом. Следует ожидать неуступающего эффекта и с Li_2S, к сожалению, более трудно получаемым.

Бандовым были детально обследованы фториды, тоже показавшие, как плавни, значительное увеличение качеств люминофоров, особенно при CaS · Bi -препаратах. В некоторых случаях светосумма люминофора удвоилась и даже утроилась (особенно при применении тройных систем) как для длительного, так и для мгновенного процессов. Это объясняется тем, что RF препятствует в процессе прокалки достаточно быстрому испарению активатора, тем самым не изменяя до конца процесса соотношения компонентов. Иное место занимают прочие галоидные соединения и роль их как раз диаметрально противоположна. Их присутствие в большинстве случаев влияет неблагоприятно, особенно, если активатор дает летучее соединение, концентрация последнего быстро уменьшается, что ухудшает качество люминофора. В известных случаях хлориды могут играть уравнивающую роль при повышенном содержании активатора, чем, например, может объясняться их благоприятное действие при марганцевых люминофорах. Итак, с нормальными препаратами хлориды вредны, с избыточными по активатору — полезны. Вообще же, как правило, следует избегать даже следов хлоридов. Особенно хорошо это видно из данных, полученных Бандовым [143] для CaS · Bi-люминофоров. Для различных плавней и их комбинаций изменения светосумм выражаются следующими цифрами, если данные для $CaS \cdot Bi \cdot Na_2SO_4$ принять за 100:

а) единичные системы

$$NaF = 260,\quad CaF_2 = 160,\quad Na_2HPO_4 = 120,\quad Na_2SO_4 = 100,$$
$$Na_2B_4O_7 = 90;$$

б) двойные системы

$$(Na_2B_4O_7 + CaF_2) = 260,\qquad (Na_2HPO_4 + CaF_2) = 226,$$
$$(Na_2SO_4 + CaF_2) = 223,\qquad (Na_2SO_4 + KNO_3) = 103,$$
$$(Na_2SO_4 + NaCl) = 93,\qquad (Na_2SO_4 + KBr) = 55;$$

в) тройные системы

$$(Na_2B_4O_7 + Na_2SO_4 + NaF) = 312,\quad (Na_2HPO_4 + Na_2SO_4 + CaF_2) = 261.$$

Значительное влияние по Бандову плавни оказывают также и на продолжительность свечения. Так, через 12 мин. по окончании возбуждения CaS · Bi · 0,1 *n* высвечена следующая доля всей светосуммы:

для Na_2SO_4 и CaF_2 — 75%, $(Na_2B_4O_7 + CaF_2)$ — 73%,
$(Na_2SO_4 + Na_2B_4O_7)$ — 69,5%, $Na_2B_4O_7$ — 68%,
$(Na_2B_4O_7 + Na_2SO_4 + CaF_2)$ — 65%, $(Na_2SO_4 + CaF_2)$ — 55,5%;

для NaF зависимость от содержания активатора представлена на рис. 65.

Кроме CaS · Bi, влияние плавней на ультрафиолетовое излучение CaS · Fe-люминофоров было изучено Шелленбергом [36] (рис. 66).

Количества вводимых плавней невелики и колеблются в пределах от 1 до 12%. Для различных растворителей обычно применяются такие пропорции:

	CaS	SrS	BaS
Na	5—6%	4—5%	4—5%
Li	5—6%	3—4%	2—4%
K	4—5%	2—4%	4—5%
F	2—3%	1—2%	2—6%

Для сложных плавней общая сумма достигает 10—12%. Увеличение количества плавней, особенно тугоплавких, нежелательно, так как делает люминофоры более твердыми и легче поддающимися гасящему трибоэффекту. Для каждого активатора есть своя наилучшая комбинация плавней. Литиевые плавни осо-

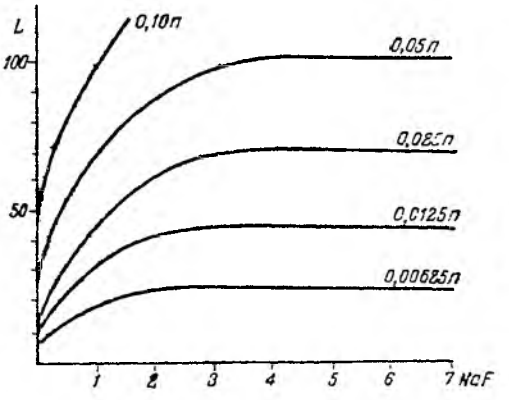


Рис. 65. Зависимость светосумм CaS · Bi от соотношения активатора и плавня по Бандову.

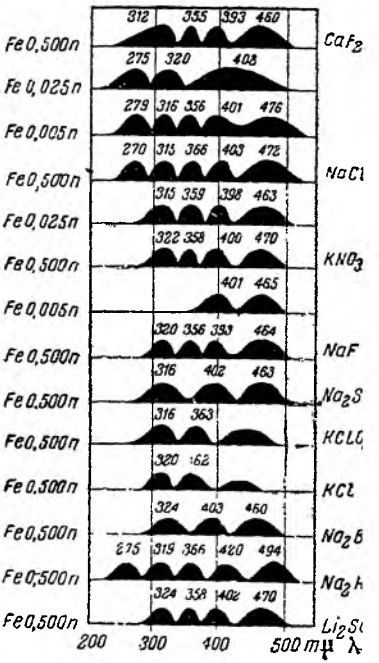


Рис. 66. Зависимость ультрафиолетового излучения CaS · Fe от плавней по Шелленбергу.

бенно рекомендовались Ванино [23], им же для Bi-препаратов были признаны в свое время весьма хорошими калиевые плавни, что подтверждено отчасти Ивановым и Верницом, но в настоящее время от калиевых плавней Ванино отказался [24].

Герард особо отмечает влияние различных плавней на цвет свечения некоторых люминофоров. Так, у CaS · Cu (Cu = 0,00072)

0,15 $Na_2B_4O_7$ дают зеленое свечение,
0,15 $K_2B_6O_{10}$ + 0,01CaF_2 — оранжевое,
0,01 MgF_2 — синее.

Похожее явление происходит и с SrS · Cu, где Na_2SO_4 дает зеленое свечение, $K_2B_6O_{10}$ — синее [88].

§ 6. Условия изготовления

Существуют два различных метода получения люминофоров на основе щелочноземельных сульфидов — метод однократной прокалки и метод двукратной прокалки. В первом случае (вариант Ванино), обычно применяемом для утилитарных целей, получение люминофора достигается гораздо быстрее и уменьшается возможность загрязнений, что в процессе работы с большими количествами более вероятно. Во втором случае (вариант Ленарда—Клатта) процесс производится в два приема, что значительно увеличивает возможность загрязнения от стенок тигля или набойки. К тому же при утилитарных целях немалую роль играет и весовой выход готового люминофора, вообще достаточно дорогого, что заставляет иногда менее тщательно относиться к отбору более плохо светящихся кусков вещества. Вносимые же этим дополнительные загрязнения будут входить в люминофор при второй прокалке. При научно-исследовательских работах Ленард, Томашек и др. рекомендуют производить работу с количеством вещества не свыше 2—3 *г*, когда стоимость растворителя и его количество играют меньшую роль и вполне допустим отбор 50% и даже 25% полученного вещества.

Как можно судить, каждый метод имеет и свои недостатки и свои преимущества. Технологически, как и при исследовательских работах, ставящих своею целью получение практически применяемых люминофоров, наиболее применимы методы Ванино и Лекок де-Буабодрана, при научных же изысканиях обычен способ Ленарда и Клатта (стр. 87).

Более подробно об общих приемах смешения люминофоров и условиях прокаливания было уже сказано в общей части. Остается еще сказать несколько слов о температурном режиме при прокаливании, который слагается из температуры, при какой производится прокалка, и времени прокаливания. В зависимости от того, какой люминофор хотят получить — с высокой начальной интенсивностью или же с большой длительностью свечения, меняется самый режим прокалки. Здесь в полной мере приложимо правило — что выигрывается в интенсивности, то теряется в длительности. Это правило становится вполне понятным, если учесть, что для каждой системы растворитель — активатор имеется определенная предельная величина светосуммы. В зависимости от температурных условий применения и также от условий изготовления, эта светосумма может высветиться более или менее ускоренно. Поэтому и методы изготовления люминофоров будут отличаться в зависимости от того, желательно ли получение высокой интенсивности или длительности. Первый случай наиболее хорошо изучен, и для него требуется наиболее быстрое охлаждение полученного люминофора, прокаливание которого следует вести при более высоких температурах. Для получения же длительно работающих люминофоров средней интенсивности выгоднее понижать температуру и увеличивать время прокаливания. При этом охлаждение люминофора следует проводить постепенно,

чтобы дать возможность образоваться и выкристаллизоваться центрам большой длительности.

Относительно частных условий для отдельных люминофоров и их групп имеются следующие указания. Ленард и его школа для люминофоров, служащих исследовательским целям, рекомендуют в среднем при 900° для CaS — 15—20 мин., для SrS—10—25 мин., для BaS — 12 мин. при количестве 2—3 *г*. По Гиршу SrS нужно прокаливать при 750°, CaS при 800—900°. Ванино в своей новой книге для 12 *г* CaS · Bi, получаемого из CaO + S при температуре 1200°, рекомендует 15 мин., $BaCO_3$ + S + Pb — 30 мин., BaO + + S + Pb — 15 мин., $SrCO_3$ + + S + Mn — 15 мин., SrO + S + + Mn — 10 мин.; для SrS_2O_3 · Mn через 30 мин. наблюдалось лишь слабое свечение. Нитка [313] для $SrSCu_{0\,001}$ указывает температуру 1000° (рис. 67). Роде [340] для 20 *кг* указывает время в 1—$1^1/_2$ часа при 900—1000°. Согласно же данным автора оказывается вообще выгодно понижать температуру прокаливания до некоторого предела за счет увеличения времени прокалки до нескольких часов. В частности, Жировым и Кучеровским были найдены следующие температуры и минимумы времени прокаливания для висмутовых и медных люминофоров при разных растворителях:

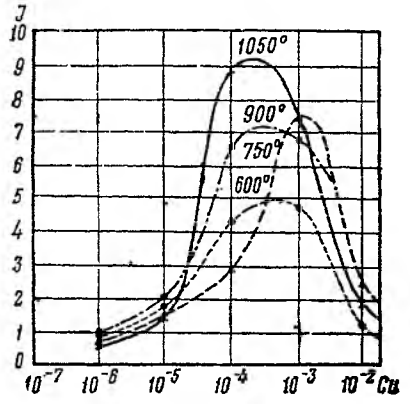


Рис. 67. Влияние температуры и содержания активатора на интенсивность излучения SrS · Cu ($\lambda = 538$ mμ) по Нитка.

По Жирову [106, 108]		По Кучеровскому [44]	
CaS . . . . . 1 час		750—800°	
SrS . . . . . 3 часа		900—1000°	
BaS . . . . . 1—2 часа		1000—1100°	
CaSrS . . . . . 2 часа	800 — 1100°	800—900°	$^3/_4$—$1^1/_2$ часа
SrBaS . . . . . $2^1/_2$ часа		900—1000°	
CaBaS . . . . . $1^1/_2$ часа		800—900°	
CaSrBaS . . . . . 2 часа		—	

Из этой таблички видно, что время прокаливания для разных растворителей возрастает в ряду:

$$CaS < CaBaS < BaS < CaSrS = CaSrBaS < SrBaS < SrS,$$

а температура увеличивается в ряду:

$$CaS < CaSrS = CaSrBaS = CaBaS < SrS < SrBaS < BaS.$$

Данные относятся к количеству 40 *г*.

В случае применения вторичных растворителей для получения препаратов с вольфраматами температура прокаливания в 1200°

слишком велика, почему она уменьшается до 900—1000°. Кроме того, при употреблении небольших количеств необходимо уменьшить и время прокаливания (до 15—20 мин. на 2—4 *г* основания). Применение фосфатов требует, наоборот, увеличения и времени, и температуры прокаливания.

Наконец, следует также учитывать летучесть активаторов при прокалке. Так, по Ленарду и Гауссеру закрывание тигля крышкой увеличивает светосуммы в 1,16 раза. Максимум же светосумм приходится на внутреннюю часть тигля, где они в 1,34 раза больше, чем в наружной (для $CaS \cdot Bi_{0,02n}$). Вообще при прокаливании по их данным теряется

$$Mn \approx 20-25\%, \quad Bi \approx 50\%, \quad Cu \approx 30\%, \quad Ag \approx 30\%.$$

§ 7. Свойства отдельных люминофоров

Для того чтобы можно было бы более правильно разбираться в расчетах практически применяемых сложных люминофоров, ниже приведены свойства простых люминофоров, состоящих из одного активатора и одного растворителя. Сводные данные см. в табл. 17.

Кальциевые люминофоры. **CaSMn** требует относительно высокой температуры и особенно хорошо получается с не вполне прокаленным $CaCO_3$. Четырехкратное изменение содержания активатора не оказывает влияния на интенсивность. Не оказывают влияния на оттенки свечения и плавни. Зато более оранжевые тона получаются при увеличении содержания Mn, золотисто-желтые — при уменьшении, причем долго светят только последние. Большие интенсивности при золотисто-желтых люминофорах получаются при введении плавней до 50% по весу. Неплохое влияние оказывают и хлориды, например NaCl, который дает максимальную интенсивность. Световспышка при вынужденном затухании очень яркая. Гашение аналогично $CaS \cdot Cu_x$.

CaS · Fe светит слабым голубовато-синим светом и показывает, главным образом, ультрафиолетовое излучение. Добавка NaCl в качестве плавня полностью уничтожает видимое свечение, не затрагивая ультрафиолетового. Железо весьма легко вытесняет другие активаторы из центров фосфоресценции, чем и объясняется его гасящий эффект.

CaS · Ni получается лишь при точном соблюдении условий изготовления. Именно — сначала прокаливают 10 мин. при яркокрасном калении, затем измельчают с добавкой небольшого количества серы и еще прокаливают не свыше 30 мин. при самой высокой температуре. При долгом прокаливании (например 45 мин.) как при низкой, так и при высокой температуре получается сильная γ-полоса с сине-зеленым свечением. Влияние плавней незначительно. Сульфат благоприятствует появлению γ-полосы. Люминофор (полоса γ_1) очень чувствителен к вынужденному затуханию порядка световспышки, гашение достигается с трудом и аналогично $CaS \cdot Cu_x$.

Характер активатора	Активатор	Полосы		Возбуждени						
		индекс	характер	d_0	D_0	d_1	D_1	d_2	D_2	d_3
Полосовые активаторы	Mn	α	Главная	—	174	419	148	349	123	(270
		β	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		γ	Горячая	—	—	380	—	240	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ni	α	Главная	—	—	416	—	349	—	27
		β	Холодная	—	—	375	—	318	—	26
		γ_1	Горячая	—	—	445	—	400	—	34
		γ_2	Горячая	—	—	(335)	—	(245)	—	—
	Fe	α	Главная	—	—	(400)	—	363	—	32
		ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	396	—	354	—	31
		ν_2	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_3	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_4	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Zn	α	Главная	—	—	406	—	349	—	29
		β	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		γ	Горячая	—	—	388	—	292	—	24
		δ	?	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 17

сульфидных фосфоров

CaS

mμ					Излучение				Гашение	
D_3	d_4	D_4	d_5	D_5	λ_{max} mμ	нижнее мгновенное состояние, °С	оптимальная температура длительного процесса, °С	верхнее мгновенное состояние, °С	x	y
(95)	—	—	—	—	600	−180	+17	+200	1200	830
—	—	—	—	—	530	—	−250	−45	1090	910
—	—	—	—	—	480	+17	—	+200	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	(225)	—	—	—	780	−180	+17	+200	1200	830
—	—	—	—	—	570	−180	−180	−45	—	—
—	285	—	250	—	525	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	440	+200	—	+300	—	—
—	289	—	—	—	485	—	—	—	—	—
—	246	—	—	—	399	−50	—	+70	—	—
—	—	—	—	—	357	+18	—	+100	—	—
—	—	—	—	—	314	+18	—	+100	—	—
—	—	—	—	—	270	−50	—	+70	—	—
—	(269)	—	—	—	480	—	+17	+300	—	—
—	—	—	—	—	?	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	600	−20	—	+200	—	—
—	—	—	—	—	?	—	—	—	—	—

Характер активатора	Активатор	Полосы		Возбуждени						
		индекс	характер	d_0	D_0	d_1	D_1	d_2	D_2	d_3
Полосовые активаторы	Zn	ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	399	—	350	—	31
		ν_2	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_3	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Ag	α	Главная	—	—	400	—	338	—	29
		β	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		γ	Горячая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_2	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_3	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_4	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Pb	$\alpha_1+\alpha_2$	Холодная	435	153	351	124	(296)	(102)	(26
		β	Главная	435	163	359	123	319	99	29
		γ_1	Горячая	—	—	400	—	—	—	—
		γ_2	Горячая	—	—	400	—	—	—	—
		ν_1	Ультрафиолетовая	(435)	—	(359)	—	(319)	—	(29
		ν_2	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Sb	$\alpha_1+\alpha_2$	Главная	510	176	435	150	377	130	33
		β	Горячая	—	—	436	150	330	114	(27
		γ	Холодная	—	—	410	—	340 (327)	—	26

CaS

mμ					Излучение				Гашение	
D_3	d_4	D_4	d_5	D_5	λ_{max} mμ	нижнее мгновенное состояние, °C	оптимальная температура длительного процесса, °C	верхнее мгновенное состояние, °C	x	y
—	273	—	252	—	400	—50	—	+100	—	—
—	—	—	—	—	356	+18	—	+100	—	—
—	—	—	—	—	317	—50	—	+70	—	—
—	266	—	—	—	465	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	?	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	605	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	403	—50	—	+70	—	—
—	—	—	—	—	360	+18	+18	+70	—	—
—	—	—	—	—	317	+18	—	+70	—	—
—	—	—	—	—	284	+18	—	+70	—	—
(93)	—	—	—	—	540	—180	+17 +200	+400	—	—
—	—	—	—	—	420	—180	—180 +200	+300	—	—
—	—	—	—	—	600	—	—45 +200	—	—	—
—	—	—	—	—		—		—	—	—
—	—	—	—	—	368	+18	—	+100	—	—
—	—	—	—	—	328	—	—	+100	—	—
116	286	99	244	84	530	—180	+17 +150	+200	—	—
—	223	77	—	—	465	—80	+200 +300	~700	—	—
—	—	—	—	—	600	—	—180	+400	—	—

Характер активатора	Активатор	Полосы		Возбужден						
		индекс	характер	d_0	D_0	d_1	D_1	d_2	D_2	d_3
Полосовые активаторы	Sb	δ	—	—	—	425	—	360	—	31
		ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_2	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_3	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Bi	α	Главная	—	—	418	146	320	144	(22
		β	Горячая	—	—	418	(147)	—	—	26
		β_1	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		γ	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_2	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Cu	α	Главная	—	—	416	146	349	121	27
		β	Холодная	375	184	318	160	260	136	—
		γ	Горячая	455	154	400	136	340	118	28
		ρ	Инфракрасная	—	—	—	—	—	—	—
Линейчатые активаторы	Sm	α_a	Главная	—	—	—	—	—	—	—
		α_b		—	—	420	—	350	—	29 (ma
		α_c		—	—	—	—	—	—	—
	Pr	α	Горячая	—	—	—	—	—	—	30
		β	Холодная	—	—	(410)	—	(335)	—	27
	Tb	α+β	Горячая	—	—	—	—	—	—	—
	Nd	β	Горячая	—	—	365	—	300	—	25

CaS

mμ					Излучение				Гашение	
D_3	d_4	D_4	d_5	D_5	λ_{max} mμ	нижнее мгновенное состояние, °С	оптимальная температура длительного процесса, °С	верхнее мгновенное состояние, °С	x	y
—	225	—	—	—	510	—180	—	+200	—	—
—	—	—	—	—	399	+18	—	+70	—	—
—	—	—	—	—	360	+18	—	+70	—	—
—	—	—	—	—	320	+18	—	+70	—	—
77	—	—	—	—	450	—	+45	+200	880	770
(92)	—	—	—	—	528	+17	+225	+500	—	—
—	—	—	—	—	570	<—255	+180	+17	—	—
—	—	—	—	—	595	—250	—180	+170	—	—
—	—	—	—	—	362	—50	—	+70	—	—
—	—	—	—	—	321	+18	—	+70	—	—
99	225	78	—	—	512	—180	—35 +75	+200	1200	830
113	—	93	—	78	420	—180	<+180	+350	1090	910
100	250	87	—	—	620	—180	+20 +170	+280	—	—
—	—	—	—	—	728	<—180	—	—	—	—
—	—	—	—	—	668—642	—180	—50 +40	+370	—	—
—	240	—	—	—	608—601				—	—
—	—	—	—	—	570—566				—	—
—	—	—	—	—	607—604	—	—70 +150	+320	—	—
—	(230)	—	—	—	550—460	—	—180 —60	+130	—	—
—	—	—	—	—	?	—5	+190	+310	—	—
—	—	—	—	—	570—480	<—60	+70	+150	—	—

Характер активатора	Активатор	Полосы		Возбуждени						
		индекс	характер	d_0	D_0	d_1	D_1	d_2	D_2	d_3
Полосовые активаторы	Mn	α	Главная	—	—	419	—	349	—	27
		β_1	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		γ	Горячая	—	—	—	—	—	—	—
		ρ	Инфракрасная	—	—	—	—	—	—	—
	Ni	ρ	Главная (инфракрасная)	—	—	—	—	—	—	—
	Fe	α	Главная	—	—	392	—	329	—	28
		β	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_2	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Zn	α	Главная	—	—	430	145	360	122	29
		β	Холодная	—	—	409	—	340	—	28
		γ	?	—	—	—	—	—	—	—
		δ	Горячая	—	—	(440)	140	(350)	—	(30
		ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_2	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Ag	$\alpha_1+\alpha_2$	Холодная?	—	—	430	147	362	124	32

SrS

mμ					Излучение				Гашение	
D_3	d_4	D_4	d_5	D_5	λ_{max} mμ	нижнее мигание состояние, °C	оптимальная температура длительного процесса, °C	верхнее мигание состояние, °C	x	y
—	—	—	—	—	555	—	+17	+300	—	—
—	—	—	—	—	605	—	—60	+300	—	—
—	—	—	—	—	голуб.	+200	—	+300	—	—
—	—	—	—	—	810	—180	+18	+100	—	—
—	—	—	—	—	790	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	530	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	400	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	377	—50	—	+70	—	—
—	—	—	—	—	314	+18	—	+70	—	—
100	—	—	—	—	550	—250	+100	+200	—	90
—	230	—	—	—	420	—	—45	—17	—	—
—	—	—	—	—	?	—	—	—	—	—
118	—	101	—	—	495	+17	+100	+100	—	—
—	—	—	—	—	382	—50	—	+100	—	—
—	—	—	—	—	?	+18	—	+70	—	—
104	—	86	—	70	570	—45	+17	+300	—	—

Характер активатора	Активатор	Полосы		Возбуждени						
		индекс	характер	d_0	D_0	d_1	D_1	d_2	D_2	d_3
Полюсовые активаторы	Ag	β	Главная	—	—	430	146	357	121	28
		γ	Горячая	—	—	—	154	—	118	—
		ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ρ	Инфракрасная	—	—	—	—	—	—	—
	Pb	α	Холодная	—	—	435	149	351	121	(29
		$\beta_1+\beta_2$	Главная	—	—	—	—	351	123	(28
		β_2	Ультрафиолетовая?	—	—	—	—	—	—	—
		γ_1	Горячая	—	—	—	—	—	—	—
		γ_2	Горячая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_1	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
		ν_2	Главная	—	—	—	—	—	—	—
	Sb	α	Горячая	—	176	—	150	—	130	—
		β	Холодная	—	—	—	150	—	114	—
		γ	—	—	—	—	113	—	—	—
		δ	—	—	—	—	—	—	—	—
	Bi	α_3	Холодная	—	—	436	149	(330)	113	—

SrS

mμ					Излучение				Гашение	
D_3	d_4	D_4	d_5	D_5	λ_{max} mμ	нижнее мгновенное состояние, °С	оптимальная температура длительного процесса, °С	верхнее мгновенное состояние, °С	x	y
99	—	78	—	—	420	—45	+17	+200	—	—
87	—	—	—	—	660	—180	+200	+300	—	—
—	—	—	—	—	378	—180	—	+70	—	—
—	—	—	—	—	800	—	—	—	—	—
101	—	—	—	—	540	—	—45 +17	+300	—	—
96	—	—	—	—	450	—180	—45 +17	+200	—	—
—	—	—	—	—	410	—	+17	—	—	—
—	—	—	—	—	620	+20	—	+100	—	—
—	—	—	—	—	600	+200	—	—	—	—
—	—	—	—	—	380	—	—	+100	—	—
—	—	—	—	—	329	—	—	+100	—	—
116	—	99	—	84	555	—	+20	—	—	—
77	—	—	—	—	480	—	+200	—	—	—
—	—	—	—	—	620	—	—180	—	—	—
—	—	—	—	—	535	—	+20	—	—	—
—	—	—	—	—	470	—	—45 +17	—	—	—

Характер активатора	Активатор	Полосы		Возбуждени						
		индекс	характер	d_0	D_0	d_1	D_1	d_2	D_2	d_3
Полосовые активаторы	Bi	$\alpha_1+\alpha_2$	Горячая	—	—	—	—	—	—	—
		β	Главная	—	—	—	—	—	—	—
		β_1	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		γ	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
		γ_1	Ультрафиолетовая	—	—	—	—	—	—	—
	Cu	$\alpha\,(\alpha_1+\alpha_2)$	Главная	—	—	430	—	350	—	280
		$\beta\,(\beta_2)$	Горячая	—	—	409	—	340	—	290
		γ	Холодная	—	—	—	—	—	—	—
Линейчатые активаторы	Sm	α_a	Главная	—	—	—	—	—	—	—
		α_b		—	—	(480)	—	365 (max)	—	300 (max
		α_c		—	—	—	—	—	—	—
	Pr	α_a	—	—	—	360	—	—	—	—
		α_b	Главная	—	—	—	—	—	—	—
		β	—	410	—	365	—	320	—	280
	Tb	β	Горячая	—	—	350	—	280	—	225
	Nd	β	Горячая	—	—	370	—	305	—	280

SrS

mμ					Излучение				Гашение	
D_3	d_4	D_4	d_5	D_5	λ_{max} mμ	нижнее мгновенное состояние, °С	оптимальная температура длительного процесса, °С	верхнее мгновенное состояние, °С	x	y
—	—	—	—	—	520	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	535	—45	+200	+400	—	—
—	—	—	—	—	560	—	—100	+20	—	—
—	—	—	—	—	630	—	—180	—45	—	—
—	—	—	—	—	377	—	+17	+70	—	—
—	228	—	—	—	535	—180	—45 +17	+400	1200	83(
—	230	—	—	—	455	—180	+50 +120	+400	1090	91(
—	—	—	—	—	600	—	—180	—	—	—
—	—	—	—	—	661—642	—180	—50 +90	+280	—	—
—	240	—	—	—	605—600				—	—
—	—	—	—	—	568—564				—	—
—	—	—	—	—	640—630	—	—	+180	—	—
—	—	—	—	—	487				—	—
—	250	—	225	—	522—512				—	—
—	—	—	—	—	445—415	—40	+280	+320	—	—
—	—	—	—	—	555	<—50	—	—	—	—

Характер активатора	Активатор	Полосы		Возбуждение, mμ				
		индекс	характер	d_1	D_1	d_2	D_2	d_3
Полосовые активаторы	Pb	$\alpha_1+\alpha_2$	Главная	—	—	377	117	(332)
		β_1	Холодная	—	—	381	118	(325)
		β_2	Холодная	—	—	—	—	—
		ρ_1	Инфракрасная	—	—	—	—	—
		ρ_2	Инфракрасная, холодная	—	—	—	—	—
		ρ	Инфракрасная	—	—	—	—	—
	Bi	$\alpha(\alpha_2+\beta)$	Холодная	63	144	(360)	(112)	—
		$\beta(\alpha_1)$	Горячая	—	—	—	—	—
		α_3	—	—	—	—	—	—
		$\alpha(\alpha_1+\alpha_2)$	Главная (холодная)	441	148	(353)	(118)	285
	Cu	$\beta(\beta_1+\beta_2)$	—	370	115	—	—	—
		β_4	Холодная	—	—	—	—	—
		ρ	Инфракрасная	—	—	—	—	—
Линейчатые активаторы	Sm	α_a	Главная	—	—	—	—	—
		α_b		435	—	355 (max)	—	278
		α_c		—	—	—	—	—

BaS

	Излучение				Тушение	
D_2	λ_{max} mμ	нижнее мгновенное состояние, °С	оптимальная температура длительного процесса, °С	верхнее мгновенное состояние, °С	x	y
(103)	578	<—180	—45 +17	+170	—	—
(101)	550	—	—45	—	—	—
—	450	—	—45	—	—	—
—	(700)	—	—	—	—	—
—	730	—	—180	—	—	—
—	795	—180	+18	+60	—	—
—	540	—	низк. $t°$	+50	—	—
—	600	—	—	+170	—	—
—	450	—	—	+170	—	—
(95)	700 (600)	—260	—190	+350	—	—
—	565	—240	—	+350	—	—
—	463	—	—45	+17	—	—
—	845	<—180	—	—	—	—
—	658—640				—	—
—	603—599	—100	+17	+140	—	—
—	568—564				—	—

Интенсивность невелика. Существуют две полосы α — зеленая и β — голубая и фиолетовая.

CaS · Cu. При нормальном содержании 0,00005 *г* Cu и 0,0005 *г* Cu на 1 *г* сульфида кальция получаются соответственно α- и β-полосы. Натриевые плавни дают зеленые люминофоры (α); калиевые и хлориды — голубые и фиолетовые (β). Li занимает среднее место. Зеленая полоса α длительнее синей и для нее более благоприятно пониженное содержание активатора. Лоес [284] нашел для CaS · Cuα темнокрасную полосу с λ_{max} = 728 mμ (+ 20°), 713 mμ (—190°) и длинноволновым концом при α = 768 mμ (+20°), 752 mμ (—190°).

Исходя из того, что одновалентные соединения менее диамагнитны, чем двухвалентные, Рупп на основании величин молекулярного магнетизма (CuS = 0,15 · 10^{-6}, Cu_2S = 0,23 · 10^{-6}) и факта большей диамагнитности CaSCuα предполагает, что CaS · Cuα имеет активатор в форме CuS, а CaS · Cuβ имеет Cu_2S. При изменении концентрации активатора от 0,00005 Cu и выше найдено было линейное возрастание светосуммы; в качестве плавня применялся Na_2SO_4. При 0,00015 начинает преобладать β-полоса. Мгновенный процесс достигает максимума при 0,001 Cu. Гашение при вынужденном затухании для α-полосы (x = 1200 mμ; y = 830 mμ) наступает в более длинноволновой области. Гашение вообще не контрастно, особенно для β-полосы (x = 1090 mμ, y = 910 mμ).

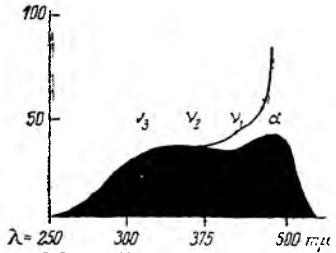


Рис. 68. Спектр излучения CaS · Zn по Шелленбергу.

CaS · Zn-плавни не оказывают особого влияния, хлориды вызывают ультрафиолетовое излучение (фиг. 68).

CaS · Ag дает в основном ультрафиолетовое излучение, в то время как в видимой части оно лишь слабо оранжевое при добавлении Li_2SO_4 и голубое при CaF_2 (Шелленберг).

CaS · Sb ввиду большой летучести соединений сурьмы особенно интересен ввиду возможности введения высоких концентраций ее, вплоть до того, что в тигле может находиться металлическая сурьма. Такие люминофоры (как и вообще с высоким содержанием Sb) излучают преимущественно α-полосу и следы δ. Плавни не оказывают никакого действия и могут даже совершенно отсутствовать. β-полоса лучше выявляется при низких концентрациях сурьмы и плавнях Li_3PO_4 и Na_3PO_4 (Sb = 0,004 — 0,007); δ-полоса выделяется с трудом при низких температурах прокаливания и CaF_2 в качестве плавня. Вообще CaS · Sb дает целую гамму цветов — оранжевый, желтый, зеленый, голубой. CaS · Sb · Na отличается длительным свечением вблизи верхнего мгновенного состояния и вдвое лучше возбуждается катодными луч ми, чем светом. Мгновенный процесс при CaS · Sb тоже достаточно интенсивен. Гашение при вынужденном затухании простирается глубоко в инфракрасную часть, световспышка при различных полосах соответствует нагреванию.

CaS · Pb. Для этих люминофоров характерно значительное влияние плавней на цвет свечения: Na дает желто-зеленые тона, K, CaF_2 — сине-фиолетовые, Li — промежуточные оттенки. Интенсивность свечения вообще невысокая, для голубых тонов длительность короткая, α-полоса характеризуется широкими активаторными пределами (до 0,001 Pb), но максимум находится при очень низких концентрациях, тогда как β, наоборот, выражена лучше при

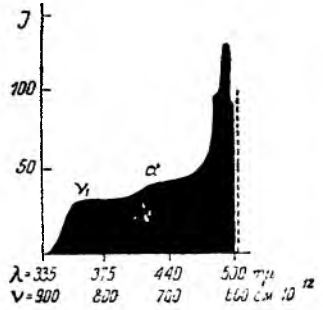


Рис. 69. Спектр излучения CaS · Pb по Шелленбергу.

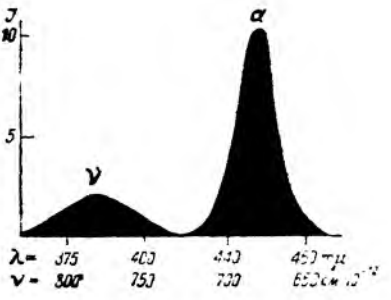


Рис. 70. Спектр излучения CaS · Bi по Шелленбергу.

более высоких концентрациях и имеет довольно узкий оптимум, начиная появляться только с 0,0006 Pb. Гирш нашел также, что γ-полоса начинает явственно выступать при больших концентрациях с интенсивностью 3 и оптимумом прокаливания при 900°. Свечение красноватое. Для β-полосы оптимум прокаливания 1050°, для α — 750°. Мгновенный процесс имеет свой оптимум при 0,01 Pb. Световспышка при вынужденном затухании наиболее ярка у CaS · Pbα и весьма чувствительна к слабым интенсивностям инфракрасных лучей. β-полоса ведет себя сходным образом (рис. 69). Для CaS·Pb известно 11 полос.

CaS · Bi дает люминофоры максимальной интенсивности и длительности свечения, почему и нашел широкое практическое применение. Нормальное содержание равно 0,00024 *г* Bi на 1 *г* Ca. Влияние плавней незначительное. Нормальное содержание Bi благоприятно для β-полосы, вообще не получаемой чистой; для α-полосы благоприятно 4—40 нормальное. В зависимости от содержания активатора получается различное распределение световой суммы между α- и β- полосами. По Шмидту CaS · Bi имеет 13 полос. Для вынужденного затухания к световспышке наиболее чувствительны β-центры; для α-полосы $x = 880$ mμ, $y = 770$ mμ (рис. 70—71).

CaS · Pr обладает средней интенсивностью, имеет две полосы α и β; свечение относительно длительно и отличается двухцветностью. Зеленая группа β выступает при более высоких температурах. Резкость линий повышается с уменьшением температуры.

CaS · Nd имеет оптимум свечения при +70° [5], исчезая при 150°. При —60° интенсивность еще равна 3. Свечение зеленое, термолюминесценция около 200° сначала красная (Pr?) затем с фиолетовым оттенком.

CaS · Sm обладает большой интенсивностью и длительностью при комнатной температуре. По Ковальскому и Гарнье оптимум содержания Sm лежит при отношении самария к кальцию 1 : 6000. Томашек для CaS · Sm, содержащего в качестве плавня NaCl, наблюдал в спектре послесвечения при 400° появление D-линии натрия. По Томашеку это может быть объяснено тем, что при этой температуре начинает происходить диссоциация NaCl и получающийся Na входит в центр фосфоресценции, возбуждаясь от ударов второго рода.

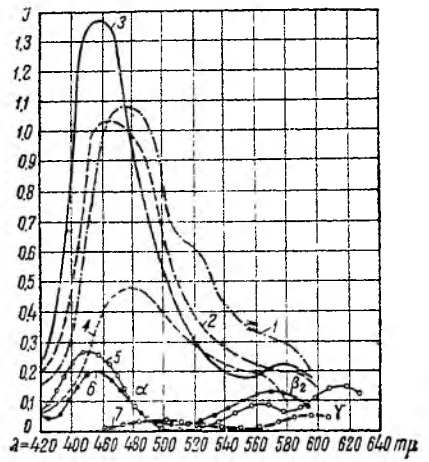


Рис. 71. Изменение спектрального распределения излучения CaS · BiNa в зависимости от температуры по Борисову:

1 — при —193°, *2* — при —55°, *3* — при +25°, *4* — при +145°, *5* — при +225°, *6* — при +310°, *7* — при +400°.

CaS · Tb имеет синее свечение, интенсивности около 4 и является термолюминофором (200°). Изготовление CaS люминофоров для научных целей см. табл. 18.

Стронциевые люминофоры **SrS · Mn**. Излучение колеблется в тесных рамках желто-зеленого цвета, только с K получаются голубоватые тона. Наилучший плавень Na_2SO_4. α-полоса очень чувствительна к температурным условиям получения, но оптимальные условия еще не определены. β-полоса лучше всего выступает при трехкратном количестве активатора и времени прокаливания 15 мин. Более длинноволновому возбуждению (d_1) благоприятствует высокая температура (1050°) и низкое содержание Mn (0,000001). При 0,001 Mn и 900° преобладает d_2. Световспышка при вынужденном затухании яркая и длительная

SrS · Fe — в основном ультрафиолетовое излучение.

SrS · Ni — инфракрасное излучение малой интенсивности.

SrS · Cu — плавни оказывают такое же влияние, как и при CaS·Cu.

Na, Rb, Cs не влияют особенно.

K, Mg дают голубые тона.

Li — между зелеными и голубыми. $KH_2PO_4 + CaF_2$ действуют как Na-плавень.

β-полоса выступает при сильном и длительном прокаливании, особенно с вторичной добавкой серы. Исключение лишь при CaF_2. γ-полоса трудно выделяется и лучше всего выражена при $K_4B_6O_{10}$. Мгновенный процесс очень интенсивен и равен по силе свечения $BaPt(CN)_4$. Для мгновенного процесса оптимум прокаливания при 750° и содержании Cu — 0,0001. Вынужденное затухание проходит аналогично CaS · Cu, довольно ярко, но обладает малой длительностью.

Таблица 18

Кальций-сульфидные люминофоры для научных целей[1]

№ рецепта	Активатор	Цвет свечения	Интенсивность	Преобладающая полоса	Концентрация, г на 1,0 г CaS	Плавни, мг	Температура, °С	Время прокаливания, мин.
				Основные рецепты по Томашеку [465]				
1	Mn	Желтый	4	α	0,000470	NaF—50; CaF_2—30	1050	15
2	Ni	Красный	4	α	0,000015	CaF_2—80	950	10
3	Cu	Сине-зеленый	4	α	0,000720	NaF—20; Na_2SO_4—70	900	15
4	—	Бирюзовый	—	α+β	0,000720	NaF—23; Li_2SO_4—70	900	15
5	—	Голубой	4	β+(γ)	0,000650	K_2SO_4—75	900	15
6	—	Розовый	4	γ+(β)	0,000430	Li_3PO_4—30; CaF—20	1000	60
7	Ag	Ультрафиолетовый	—	ν	0,000100	K_2SO_4—50	900	20
8	Sb	Желто-зеленый	4	α	0,000400	NaF—20; Na_2SO_4—50	900	15
9	Pr	Розовый	3	α+(β)	0,002000	Na_2SO_4—50; K_2SO_4—20	1200	15
10	Sm	Оранжевый	7	α	0,000300	Na_2SO_4—40; K_2SO_4—20	1200	20
11	Pb	Зеленый	4	α	0,000250	NaF—20; Na_2SO_4—50	900	15
12	—	»	4	α_2	0,000170	K_2SO_4—50	950	20
13	—	Фиолетовый	4	β_2	0,000850	KCl—110	900	25
14	Bi	Индиго-синий	8	α	0,000240	Na_2SO_4—50; $Na_2B_4O_7$—25	900	16
				Дополнительные рецепты				
15	Mn	Желтый	5	α	0,000470	Na_2SO_4—20; $Na_2B_4O_7$—20, Na_2PO_4—20; CaF_2—20	1000	20
16	Nd	Зеленый	3 (5)	α	0,000400	K_2SO_4—40	900	10
17	Fe	Сине-зеленый	—	$\nu_1+\nu_2$	0,000004	CaF_2—25	950	20
18	Zn	»	—	α+(γ)	0,000240	CaF_2—25	900	25
19	Sb	Голубой	—	β	0,004000	Na_3PO_4—20; Li_3PO_4—20	750	20
20	—	Желтоватый	—	γ	0,020000	Na_2SO_4—50; CaF—20	800	10
21	Pb	Зеленый	—	α	0,000020	K_2SO_4—60; CaF—50	950	20
22	—	Желто-зеленый	4	α	0,000840	NaF—30; Na_2SO_4—50	950	15
23	—	Голубой	4	β	0,000850	K_2SO_4—60; CaF_2—50	950	15
24	Cu	Зеленый	—	α	0,000120	Na_2SO_4—30	800	10
25	—	—	—	α	0,000720	$Na_2B_4O_7$—150	900	16
26	—	Голубой	—	β	0,000480	MgF_2—100	750	18
27	—	—	—	β	0,000650	KCl—75	900	15
28	—	Розоватый	—	γ	0,000480	NaCl—80	900	17
29	—	—	—	γ	0,000720	$K_2B_6O_{10}$—150; CaF_2—10	1000	16
30	Pr	Розовый	—	α	0,000400	K_2SO_4—40	900	10
31	—	—	—	α	0,004000	NaF—100; K_2SO_4—50	1200	15
32	—	—	—	α	0,010000	Na_2SO_4—20; $Na_2B_4O_7$—20; NH_4F—50	1200	15

[1] По Ленарду [257], Паули [323—324], Томашеку [431], Шелленбергу [367], Эверту [193], Шайфелю [12].

SrS · Zn. Интенсивности для всех плавней, кроме CaF_2, невелики, с CaF_2 $I = 7$. Цвет свечения желто-зеленый. Наибольшая возбуждаемость от длинных волн d_1 при Zn = 0,0001. Мгновенный процесс получается весьма интенсивным только при прокаливании при низких температурах. Световспышка при вынужденном затухании заходит очень широко в инфракрасную часть, медленно протекает и медленно затухает. То же относится и к гашению. Максимум для световспышки при 900 mμ.

SrS · Ag показывает довольно большое разнообразие в свечении, вплоть до ультрафиолетового. Оранжевое свечение γ происходит при осторожном прокаливании, вообще характерном для SrS·Ag и оказывающем большое влияние. Лоес [284] нашел для этой полосы $\lambda_{max} = 662$ mμ (+20°), 660 mμ (—190°). Длинноволновый конец как этой полосы, так и инфракрасной [$\rho = \lambda_{max} = 800$ mμ (+20°), 795 mμ (—180°)] лежит при 850 mμ (+20° — 190°). Для β-полосы (фиолетовой), являющейся главной, наблюдается большая зависимость светосумм от содержания активатора и условий прокаливания. Для нее наилучшим плавнем является CaF_2. Прокаливание должно производиться без доступа воздуха (как при ZnS). Интересен очень сильный мгновенный процесс при содержании 0,0001 Ag. Нормальное содержание Ag равно 0,00001.

SrS·Sb отличается исключительным разнообразием оттенков. Na_2SO_4 дает золотисто-желтый, Li_2SO_4 — оранжевый, K_2SO_4 — близкий к телесному, с желтизной, NaCl — оранжевый + зеленый, KCl — оранжевый + голубоватый.

SrS·Pb дает все цвета от желтого до крайнего фиолетового. Na дает желтые тона. Сульфат калия — голубые, фосфат и борат калия — желтые. Препараты отличаются цветной неоднородностью свечения. Наибольшей длительностью обладают желтые тона. По Гиршу получению их благоприятствуют высокая температура и низкие концентрации активатора. Мгновенный процесс большой интенсивности наблюдается при 0,01 Pb и 900° прокалки. По характеру вынужденного затухания аналогичны медным люминофорам.

SrS·Bi. Оптимум более длинноволнового возбуждения (d_1) лежит при 0,0001 Bi и температуре прокаливания около 750°. По вынужденному затуханию почти идентичны с CaS, Bi [173—174].

SrS·Pr дает желто-зеленое свечение интенсивности 4—5.

SrS·Nd обладает зеленым свечением.

SrS · Sm-люминофор большой интенсивности, как и CaS · Sm (7—8), но немного менее длительно работающий. Цвет свечения очень яркий, золотисто-желтый, переходящий затем в желто-розовый, причем последний оттенок длителен. Оптимум содержания самария по наблюдениям Ковальского и Гарнье [264] равен 1 : 25 000 Из испытанных плавней NaF и KF дают максимальный эффект Благоприятно введение Gd (по Томашеку).

SrS · Er-люминофоры с эрбием были получены Ковальским и Гарнье. Цвет свечения — лимонно-желтый. Этот активатор изучался также Жировым, нашедшим зеленовато-желтое свечение с интенсивностью 4.

SrS·Tb дает лучшее свечение, чем CaS·Tb, тоже фиолетового цвета, с максимумом интенсивности (6—7), как у кальциевого препарата, около 220°. Изготовление SrS-люминофоров для научных целей см. табл. 19.

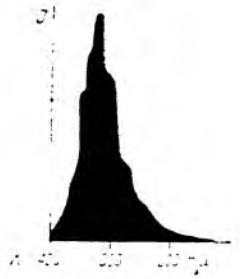


Рис. 72. Спектр излучения SrS · Bi по Никольсу.

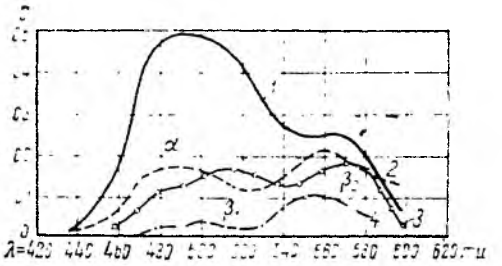


Рис. 73. Изменение спектрального распределения излучения SrS · BiNa в зависимости от температуры по Борисову:
1 — при −55°, 2 — при +18°, 3 — при +250°, 4 — при +340°.

Барриевые люминофоры **BaS · Cu**. Натриевые плавни способствуют получению желтых тонов. Сульфат лития дает бледно-желтое свечение интенсивности около 3, даже со слегка зеленоватым оттенком. Люминофоры очень легко переносят избыточное содержание активатора. По Лоесу α-полоса имеет λ_{max} = 700 mμ (+20°), 690 mμ (—190°); кроме того, обнаружена инфракрасная полоса [$\rho = \lambda_{max}$ = 845 mμ (+20°), 810 mμ (—190°)]. Обе полосы имеют длинноволновый конец при λ = 950 mμ (+20°), 874 mμ (—190°).

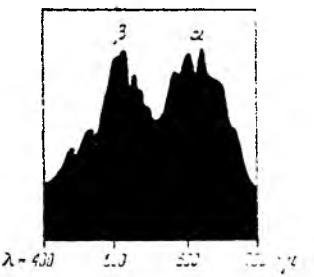


Рис 74. Спектр излучения BaS · Cu по Никольсу.

Световспышка и гашение довольно сильны и хорошо наблюдаются, но световспышка довольно длительна. При сверхнормальном содержании Cu гашение много сильнее. Нормальное содержание Cu равно 0,00008 (рис. 74).

BaS · Bi характеризуется также хорошей возбуждаемостью от дневного света и длительностью свечения. Исключительно чувствителен к следам хлоридов: дает только половинную интенсивность, если добавить хотя бы каплю HCl в раствор активатора.

BaS Pb работает с малой длительностью. Вынужденное затухание аналогично CaS · Pb и SrS · Pb. По Лоесу имеются полосы: γ с λ_{max} = 700 mμ (+20°), 690 mμ (—190°) с λ_{max} = 845 mμ (+20°). 810 mμ (— 190°), с длинноволновым концом λ = 950 mμ (+ 20°), 874 mμ (—190°).

BaS · Sm. Свечение более красное, чем у SrS · Sm, но желтее чем у CaS · Sm, интенсивность — средняя. Изготовление BaS-люминофоров для научных целей см. табл. 20.

Таблица 19

Стронций-сульфидные люминофоры для научных целей [1]

№ по пор.	Активатор	Цвет свечения	Интенсивность	Преобладающая полоса	Концентрация, г на 1,0 г SrS	Плавни, мг	Температура, °С	Время прокаливания, мин.
		Основные рецепты по Томашеку [69]						
33	Mn	Желто-зеленый	6	α	0,000017	Na_2SO_4—4	900	15
34	Ni	Инфракрасный	—	β	0,00020	K_2SO_4—3, CaF_2—2	900	30
35	Cu	Желто-зеленый	5	α	0,000045	Na_2SO_4—2,5, $Na_2B_4O_7$—2,5	1000	20
36	—	Сине-зеленый	6	α+(β)	0,000060	CaF_2—4	1000	50
37	—	Голубой	6	β	0.000060	$K_4B_6O_{10}$—4	950	10+80
38	Zn	Желто-зеленый	7	α	0,000170	CaF_2—3	950	12
39	Ag	Телесный	3	α+(β)	0,000080	Na_2SO_4—3	750	15
40	—	Фиолетовый	5	β	0,000060 (0,000010)	CaF_2—4	1000	8—10
41	Sm	Желтый	7	α	0,000060	NaF—1, K_2SO_4—1	900	15
42	Pb	»	6	α	0,000100	NaF—2, Na_2SO_4—2,5	1050	10+6
43	—	Фиолетовый	2	β+(α)	0,000070	Li_3PO_4—1,5, CaF_2—1	900	20
44	—	Сине-зеленый	8	α+(β)	0,000080	Na_2SO_4—3	1100	12
45	Bi	Зеленый	9	α+(β)	0,000120	$Na_2B_4O_7$—5, CaF_2—12	800	3+12
		Дополнительные рецепты						
46	Fe	Голубоватый	—	γ_1	0,000010	CaF_2—25	900	20
47	Cu	Желто-зеленый	—	α	0,000060	CaF_2—90	950	50
48	—	Сине-зеленый	—	α+β	0,000040	Li_3PO_4—10, CaF_2—10	800—900	5+10+6
49	—	Сине-зеленый	—	α+β	0.000080	KH_2PO_4—4	900	5+15
50	Ag	Фиолетовый	4	β	0,000060	Li_2SO_4—1, Li_2CO_3—1	1100	10+20
51	—	Голубой	—	γ_2	0,010000	Na_2SO_4—35	900	—
52	—	Оранжевый	2	α	0,000090	Li_2SO_4—4	900	3
53	—	Фиолетовый	—	β	0,000010	CaF_2—40	1000	8
54	Sb	Желтовато-розовый	—	α	0,001000	K_2SO_4—4	800	20
55	—	Оранжевый+ +голубой	—	β	0,010000	KCl—4	800	20
56	—	Оранжевый	—	γ	0,001000	K_2SO_4—2, Li_2SO_4—2	800	20
57	—	Золотисто-желтый	—	δ	0,010000	Na_2SO_4—4	800	20
58	Pb	Голубой	3	β	0,000070	K_2SO_4—3	900	20
59	Bi	Зеленый	8	α+(β)	0,000080	$Na_2B_4O_7$—3	1100	12
60	—	Сине-зеленый	8	α+β	0,000080	Na_2SO_4—30	1100	12
61	Pr	Желто-зеленый	4—5	α+β	0,004000	NaF -25, K_2SO_4—25	900	15
62	—			α+β	0,004000	Na_2SO_4—40	900	10
63	—			α+β	0,010000	NaCl—100	900	15
64	—			α+β	0,009000	NaF—50, K_2SO_4—50	900	10

[1] Литература — см. табл. 16.

Таблица 20

Барий-сульфидные люминофоры для научных целей[1]

№ рецепта	Активатор	Цвет свечения	Интенсивность	Преобладающая полоса излучения	Концентрация, г на 1,0 г BaS	Плавни, мг	Температура, °С	Время прокаливания, мин
			Основные рецепты по Томашеку [69]					
65	Cu	Оранжево-красный	8	α	0,000080	Li_3PO_4—1,7	800	15
66	—	Сине-зеленый	4	β+(α)	0,000080	$Na_2S_2O_3$—30	1100	15
67	Sm	Желтый	4	α	0,000300	NaF—15	800	15
68	Pb	Оранжево-желтый	4	α	0,000090	Na_2SO_4—30	900	12
69	Bi	Зелено-желтый	8	α	0,000080	$K_4B_6O_{10}$—30	800	12
			Дополнительные рецепты					
70	Cu	Желтый (+зеленый)	4	α+(β)	0,000080	NaF—10	800	12
71	—	Бирюзовый	3	α+(β)	0,000060	Na_2SO_4—40	800	12
72	—	Оранжевый	8	α	0,000060	$Na_2B_4O_7$—30	800	15
73	—	»	7	α	0,000060	K_2SO_4—40	800	3+12
74	Pb	Темножелтый	3	α+β	0,000090	KCl—30	900	12
75	Pr	Оранжевый	—	α+β	0,010000	NH_4F—20	900	15

§ 8. Рецептура люминофоров

Из описанного выше достаточно большого числа люминофоров лишь относительно немногие нашли практическое применение. При этом, большей частью, эти люминофоры представляют собой усложненные системы с несколькими активаторами и растворителями, подобранные эмпирически. Для различных цветов свечения наиболее употребительны следующие люминофоры:

фиолетовые CaS · BiTl, CaS · BiRb, CaS · Th, CaS · BiTh;
голубые и синие CaBaS · BiRb, CaSrS · BiRb, CaSrBaS · BiRb;
зеленые SrS · Bi, SrBaS · BiRb;
желто-зеленые SrS · Th, SrS · Mn;
желтые SrBaS · Cu, SrBaSCuTh, CaS · Mn;
оранжевые и красные BaS · CuRb, BaS · Cu.

Наиболее хорошие рецептуры, как описанные в литературе, так и выработанные автором на основе личного опыта, представлены в табл. 21.

Для промышленного изготовления люминофоров в большом масштабе Роде [340] и Фридлендер [204] приводят рецептуру фиолетовых, сине-зеленых и голубых люминофоров, указываемую ниже. Для твердых веществ данные в килограммах, для растворов — в литрах 1%-ных растворов. Температура прокаливания 900—1000° (табл. 22).

[1] Литература—см. табл. 18.

№ рецептуры	Свечение (оттенок)	Автор рецептуры	Основания г	Вторичные растворители г	Сера г		Восстановители г
					S	$(NH_4)_2S$	
76	Лиловый	Ванино	CaO—100	—	30	—	—
77	—	Верниц	CaO—100	—	30	—	Сажа—5
78	—	Кучеровский	CaO—100	—	31	—	Крахмал—10
79	—	»	CaO—100	—	30	—	Крахмал—1
80	—	»	CaO—100	—	80	10	Сажа—2
81	—	Брето	$CaCO_3$—100	—	30	—	Крахмал—5
82	—	Жиров	$CaCO_3$—100	—	30	—	Сахароза—1
83	—	»	$CaCO_3$—100	MgO—6; $Ca_3(PO_4)_2$—25	30	—	Сахароза—5
84	—	»	$CaCO_3$—100	$Ba_3(PO_4)_2$—25	30	—	Сахароза—5
85	—	Майер	CaO—100	—	600	—	Крахмал—4
86	Сине-фиолетовый	Ванино	CaO—50; $Ba(OH)_2$—50	—	15	—	Крахмал—5
87	—	Гюнц	$CaCO_3$ - 25; $SrCO_3$—100	$MgCO_3$—5; $Al(OH)CO_3$—2,5	140	—	Крахмал—5,
88	—	»	CaO—56	—	40	—	—
89	—	»	CaO—44; S_2O—20	—	1,5	—	Крахмал—4,
90	—	Жиров	$CaCO_3$—100	$CaWO_4$—25	30	—	Сахароза—
91	—	»	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$—108; $BaS_2O_3 \cdot H_2O$—93	—	—	—	Сахароза—
92	—	»	$CaCO_3$—100	$MgWO_4$—20	30	—	Сахароза—
93	Сине-голубой	Верниц	CaO—50; $SrCO_3$—50	—	60	—	Крахмал—1
94	—	Жиров	$CaCO_3$—100; $SrCO_3$—75	MgO—25	50	—	Сахароза—
95	—	»	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$—100; $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$—120	MgO—15	—	—	Сахароза—
96	—	»	$CaCO_3$—132; $SrCO_3$—133	MgO—20; $Ca_3(PO_4)_2$—30	145	—	Сахароза—
97	—	»	$CaCO_3$—132; $SrCO_3$—133	$Ca_3(PO_4)_2$—20; $Sr_3(PO_4)_2$—30	145	—	Сахароза—

[1] Литература:
1 — Брето [157]; 2 — Бан (Венг. пат. 91944, 1926); 3 — Ванино [447—45
[34666, 34667, 42233, 43882]; 7 — Кучеровский [44]; 8 — Майер [290].

временного действия[1]

Таблица 21

Плавни, г	Активаторы, мг					Условия прокаливания	
	$Bi(NO_3)_3$	$RbNO_3$	$TlNO_3$	$Th(NO_3)_4$	Прочие	температура, °С	время,
—	50	—	—	—	—	1100—1200	1
Na_2SO_4—2,5; K_2SO_4—2,5	25	—	25	—	—	1100—1200	4
Na_2SO_4—5,3; K_2SO_4—5,3; Li_2CO_3—10,5	40	20	—	—	—	750—800	4
Na_2S—2,5; K_2S—2,5	25	—	—	—	—	750—800	4
Li_2SO_4—4	50	—	—	—	—	750—800	4
Na_2S—2,5; K_2S—2,5	20	—	—	—	—	750—800	12
Na_2S—1,0; K_2S—1,0; K_2SO_4—0,5; Li_2CO_3—1,0	6	10	2,5	2,5	—	900	12
NaF—3; Na_2S—1,5; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—1,5; Li_2CO_3—3	12	25	3,0	3.0	—	1000—1100	9
NaF—3; Na_2S—1,5; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—1,5; Li_2CO_3—3	12	25	3.0	3.0	—	1000—1100	9
Na_2SO_4—5; K_2SO_4—5	50	—	—	100	—	1300	1
Na_2SO_4—2,5; K_2SO_4—2,5	25	25	—	—	Коллоидное Ag—37,5	1100—1200	4
NaCl—0,7; KCl—0,7	2,8	—	—	2.8	$MnSO_4$—250	900	6
Na_2SO_4—4,4; $Na_2B_4O_7$—2,6; CaF_2—1,75	28	—	—	—	—	800	4
Na_2SO_4—1,0; K_2SO_4—2,5; Li_2CO_3—5,5	25	—	25	—	—	900	2
NaF—1; Na_2SO_4—3,0; K_2SO_4—3; Li_2CO_3—3	12	25	8	—	—	900	4
$Na_2B_4O_7$—3; K_2SO_4—3; $LiCO_3$—3	25	50	—	—	—	1000	6
NaF—2; Na_2S—2; $Na_2B_4O_7$; LiF—2	12	—	5	5	—	800	6
Na_2SO_4—5; K_2SO_4—5; Li_2CO_3—10	50	50	—	—	—	1200	4
NaF—3; Na_2S—2,5; K_2S—2,5; LiF—2,5	18	40	8	8	—	1100	15
NaF—3; Na_2S—5; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—5; LiF—3	15	30	5	5	—	1100	9
NaF—3; Na_2S—5; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—5; LiF—3	20	40	5	5	—	1000	7
NaF—30; Na_2S—5; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—5; LiF—3	20	40	5	5	—	1100	3

4 — Верниц [38]; 5 — Гюнц [228]; 6 — Жиров [108, 109]. Ав. свидет. СССР 28265,

№ рецептуры	Свечение (оттенок)	Автор рецептуры	Основания г	Вторичные растворители г	Сера г		Восстановители г
					S	$(NH_4)_2S$	
98	Зеленовато-голубой	Верниц	CaO—25; $SrCO_3$—25; $BaCO_3$—25	MgO—25	30	—	Крахмал—6
99	—	Гюнц	$CaCO_3$—25; $SrCO_3$—100	$MgCO_3$—5; $Al(OH)CO_3$—2,5	42	—	Крахмал—5
100	—	Жиров	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$—100; $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$—140	MgO—20	—	—	Сахароза—
101	—	»	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$—100; $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$—138; $BaS_2O_3 \cdot H_2O$—93	MgO—40	—	—	Сахароза—
102	—	»	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$—100; $SrCO_3 \cdot 5H_2O$—100; $BaCO_3$—50	MgO—50; $Ca_3(PO_4)_2$—20; $Sr_3(PO_4)_2$—30	145	—	Сахароза—
103	Сине-зеленый	Верниц	$SrCO_3$—100	—	30	—	Крахмал—6
104	—	Ванино	CaO—50; SrO—100	—	30	—	Крахмал—1
105	—	Кучеровский	$Sr(OH)_2$—70	MgO—30; $CaWO_4$—50	20	—	Крахмал—6
106	—	Жиров	$SrCO_3$—75	MgO—25	25	—	Сахароза—
107	—	»	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$—108; $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$—38; $BaS_2O_3 \cdot H_2O$—93	MgO—80	—	—	Сахароза—
108	—	»	$SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$—240	MgO—60	—	—	Сахароза—
109	—	»	$SrCO_3$—250	MgO—50; $Sr_3(PO_4)_2$—100	80	—	Сахароза—
110	—	»	$SrCO_3$—250	MgO—50; $Ca_3(PO_4)_2$—100	80	—	Сахароза—
111	—	Майер	SrO—100	—	80	—	Крахмал—2
112	—	Гюнц	$SrCO_3$—150	—	150	—	»
113	—	»	$SrCO_3$—150	—	150	—	»
114	Травянисто-зеленый	Жиров	$SrCO_3$—40; $BaCO_3$—30	MgO—30	30	—	Сахароза—
115	—	»	$SrCO_3$—150; $BaCO_3$—100	MgO—50; $Ca_3(PO_4)_2$—30; $Sr_3(PO_4)_2$—70	145	—	Сахароза—

Продолж. табл. 21

Плавни *г*	Активаторы *мг*					Условия прокаливания	
	$Bi(NO_3)_3$	$RbNO_3$	$TlNO_3$	$Th(NO_3)_4$	Прочие	Температура, °С	время,
Na_2SO_4—2,5; K_2SO_4—2,5; Li_2CO_3—5	25	—	25	—	—	1200	45
Na_2SO_4—1,4; K_2SO_4—1,4	5,6	—	—	—	—	650	60
$Na_2B_4O_7$—6; K_2S—3; Li_2CO_3—6; CaF_2—1	30	15	—	—	—	1100	90
$Na_2B_4O_7$—12; K_2S—6; Li_2CO_3—12; CaF_2—2	65	120	—	—	—	1000	70
NaF—5; Na_2SO_4—10; $Na_2B_4O_7$—10; K_2S—10; LiF—5	20	40	10	10	—	1100	30
Na_2SO_4—2,5; K_2SO_4—2,5; Li_2CO_3—5	25	25	—	—	—	900—1000	60
Na_2SO_4—5; K_2SO_4—5; Li_2CO_3—10	100	—	—	—	Коллоидальный Bi—40	1200	45
Na_2SO_4—3; K_2SO_4—3; Li_2CO_3—6	30	15	—	—	—	900—1000	45
NaF—2; Na_2S—3; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—3; LiF—2	8	16	3	3	—	1100	120
$Na_2B_4O_7$—12; K_2SO_4—6; Li_2CO_3—12; CaF_2—3	85	170	—	—	—	1100	90
$Na_2B_4O_7$—6; K_2SO_4—6; Li_2CO_3—6; CaF_2—1	35	70	—	—	—	1100	90
NaF—3; Na_2S—5; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—5; LiF—3	20	40	5	5	—	1000	70
NaF—3; Na_2S—5; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—5; LiF—3	20	40	5	5	—	1100	50
K_2SO_4—2,5	25	—	50	—	—	1200	25
NaCl—0,7; KCl—0,7	—	—	—	—	$MnSO_4$—600	800	45
Na_2SO_4—0,7; K_2SO_4—0,7	—	—	—	—	$MnSO_4$—600	800	45
NaF—2; Na_2S—3; $Na_2B_4O_7$—3; K_2S—3; LiF—2	8	16	3	3	—	1100	100
NaF—5; Na_2S—5; $Na_2B_4O_7$—10; K_2S—10; LiF—5	20	40	10	10	—	1100	100

№ рецептуры	Свечение (оттенок)	Автор рецептуры	Основания г	Вторичные растворители г	Сера г		Восстановители г
					S	$(NH_4)_2S$	
116	—	Жиров	$SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$—138; $BaS_2O_3 \cdot H_2O$—93	MgO—20	—	—	Сахароза—
117	—	»	$SrCO_3$—50; $BaCO_3$—60	MgO—25; $SrWO_4$—5; $Ba_3(PO_4)_2$—10	35	—	Сахароза—
118	Желто-зеленый	Ванино	$SrCO_3$—100	As_2S_3—5	30	—	—
119	—	»	$Sr(OH)_2$—50; $SrCO_3$—50	MgO—2,5	20	—	—
120	—	Кучеровский	$SrCO_3$—100	—	40	—	Крахмал—
121	—	Гюнц	$SrCO_3$—100	$MgCO_3$—5; $Al(OH)CO_3$—2,5	56	—	Крахмал—
122	—	»	$SrCO_3$—150	MgF_2—30	145	—	—
123	—	Майер	BaO—100	—	30	—	Крахмал—
124	—	Жиров	$SrS_2O_3 \cdot H_2O$—240	MgO—20; As_2O_3—10	—	—	Сахароза—
125	Лимонно-желтый	»	$SrCO_3$—150; $BaCO_3$—150	MgO—100	100	—	Сахароза—
126	—	»	$SrCO_3$—100; $BaCO_3$—120	MgO—80; $Ca_3(PO_4)_2$—60; $Sr_3(PO_4)_2$—40	70	—	Сахароза—
127	—	»	$SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$—80; $BaS_2O_3 \cdot H_2O$—93	MgO—10	—	—	Сахароза—
128	Чисто-желтый	Ванино	$Sr(OH)_2$—170; $BaCO_3$—240	MgO—10	100	—	Крахмал—
129	Золотисто-желтый	Гюнц	$Sr(OH)_2$—60; $BaCO_3$—100	MgO—4	40	—	Крахмал—
130	—	Жиров	$SrCO_3$—150; $BaCO_3$—450	MgO—100; $Ca_3(PO_4)_2$—30; $Sr_3(PO_4)_2$—70	150	—	Сахароза—
131	—	»	$SrCO_3$—80; $BaCO_3$—140	MgO—80	70	—	Сахароза—
132	—	»	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$—100; $BaS_2O_3 \cdot H_2O$—90	MgO—20	—	—	Сахароза—

Продолж. табл. 21

Плавни, *г*	Активаторы, *мг*					Условия прокаливания	
	$Bi(NO_3)_3$	$RbNO_3$	$TlNO_3$	$Th(NO_3)_4$	Прочие	температура, °С	время,
Na_2S—10; $Na_2B_4O_7$—12; K_2S—6; Li_2CO_3—12; CaF_2—2;	30	30	—	—	—	1100	10
NaF—5; Na_2S—5; $Na_2B_4O_7$—5; K_2S—5; LiF—5	10	20	3	3	—	1100	10
Li_2CO_3—5	—	—	—	50	—	1200	4
Li_2SO_4—2,5	—	—	—	25	—	1200	4
NCl—0,7; NaF—1; Li_2CO_3—2,5	—	—	—	—	$Pb(NO_3)_2$—50	1000	4
Na_2CO_3—2,8; $MgCl_2$—0,28	—	625	—	2,8	$UO_2(NO_3)_2$—2,8	750	6
K_2SO_4—0,75	—	—	—	—	$MnSO_4$—600	900	4
K_2S—10	25	—	—	50	—	1300	3
$Na_2B_4O_7$—3; Li_3PO_4—3	—	—	15	25	$Pb(NO_3)_2$—75	1000	6
$Na_2B_4O_7$—10; Li_3PO_4—10; CaF_2—10	—	—	—	—	$Pb(NO_3)_2$—60; рвотный камень (Sb)—80; $Cu(NO_3)_2$—120	1100	12
$Na_2B_4O_7$—10; Li_3PO_4—10	—	—	—	50	$Cu(NO_3)_2$—125	1100	12
$Na_2B_4O_7$—3; Li_3PO_4—3	—	50	—	25	$Cu(NO_3)_2$—15	1000	9
Li_2SO_4; CaF_2—15	—	—	—	100	$Cu(NO_3)_2$—150	1200	4
Li_2CO_3—4	—	—	—	40	$UO_2(NO_3)_2$—40	900	4
$Na_2B_4O_7$—15; Li_3PO_4—10	—	200	—	—	$Pb(NO_3)_2$—100; рвотный камень (Sb)—150; $Cu(NO_3)_2$—215	1100	12
$Na_2B_4O_7$—10; Li_3PO_4—10	—	—	—	100	$MnSO_4$—100; $Cu(NO_3)_2$—125	1100	9
$Na_2B_4O_7$—6; Li_3PO_4—6	—	—	—	—	$Cu(NO_3)_2$—25	1000	9

№ рецептуры	Свечение (оттенок)	Автор рецептуры	Основания *г*	Вторичные растворители *г*	Сера *г*		Восстановители *г*
					S	$(NH_4)_2S$	
133	Желто-оранжевый	Бан	CaO—60; $SrCO_3$—100	—	70	—	Крахмал—6
134	—	Гюнц	CaO—25; $SrCO_3$—100	$MgCO_3$—5; $Al(OH)CO_3$—2,5; As_2S_3—30	140	—	Крахмал—5,
135	—	Кучеровский	$BaCO_3$—100	—	125	—	Крахмал—5
136	Оранжево-красный	Жиров	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$—108; $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$—140	MgO—20	—	—	Сахароза—5
137	—	»	$BaCO_3$—19; $BaS_2O_3 \cdot H_2O$—100	MgO—10; $Ba_3(PO_4)_2$—10	—	—	—
138	Яркокрасный	»	$BaCO_3$—100	—	15	—	—
139	—	»	$BaCO_3$—100	$Ba_3(PO_4)_2$—40	15	—	Сахароза—4
140	Темнокрасный	Гюнц	$CaCO_3$—25; $SrCO_3$—100	MgO—5	56	—	Крахмал—5,

Люминофоры CaSrS, во избежание гасящего трибоэффекта при измельчении, оставляют лежать при 30° С и 80—85% относительной влажности до рассыпания. Получаются зерна, проходящие через сито 2000—3000 отверстий на 1 *см*^{2}.

Фиолетовые люминофоры в основном базируются на CaS · Bi. Особо чисто изготовленные препараты дают тона, близкие к чистому индигово-синему цвету. Гораздо реже встречается CaS · Th. Так, в одной статье [487] указан рецепт (№ **144**): CaO 100,0 *г*; S 30,0 *г*; крахмала 10,0 *г*; $Th(NO_3)_4$ 7 *мл* 5%-ного раствора. Прокаливать при 900 — 1200°. Там же указан пурпурный люминофор (№ **145**), получаемый прокаливанием: $CaSO_4$ 75%, С 23%, Na_2CO_3 1,5%, NaCl 0,5%, $MnCl_2$ 0,15%. При замене $MnCl_2$ на UO_2SO_4 свечение получается зеленое. В той же статье для керамических эмалей рекомендуется фиолетовый люминофор состава (№ **146**): CaO 20,0 *г*, S 5,5 *г*, крахмала 2,0 *г*, NaCl 0,14 *г*, KCl 0,12 *г*, $Bi(NO_3)_3$ 0,01 *г*. По данным Ванино люминофор $Ca_{50}Ba_{50}S_{100}$ · Bi — темносиний. При проверке этой рецептуры Жировым свечение всегда получалось сине-фиолетовое. Затем Ванино указывает, что Ce дает хорошие результаты и более теплые тона. Увеличение

Продолж. табл. 21

Плавни г	Активаторы мг					Условия прокаливания	
	$Bi(NO_3)_3$	$RbNO_3$	$TlNO_3$	$Th(NO_3)_4$	Прочие	температура, °С	время,
Na_2CO_3—4	—	—	—	1000	$Ce(NO_3)_3$—200; $MnSO_4$—100	950—1000	4
NaCl—0,7; KCl—0,7; Li_2CO_3—2,5	—	625	—	2,8	$UO_2(NO_3)_2$; $MnSO_4$—550	1300	6
Na_2SO_4—2; Li_3PO_4—2; K_2SO_4—2	—	—	—	25	$Pb(NO_3)_2$—25	1000	—
$Na_2B_4O_7$—3; LiF—3; $LiPO_4$—3	0,1	—	—	—	$Bi(NO_3)_3$—0,1; $Sm(NO_3)_3$—90; $MnSO_4$—10	1100	6
$Na_2B_4O_7$—3; LiF—3; CaF_2—3,4	—	—	—	—	$Cu(NO_3)_2$—34	1200	6
$Na_2B_4O_7$—2,5; Li_3PO_4—2,5.	—	10	—	—	$Cu(NO_3)_2$—20	1200	45
$Na_2B_4O_7$—2; Li_3PO_4—2	—	60	—	—	$Cu(NO_3)_2$—30	1200	45
Li_2CO_3—2,5; CaF_2—2,8	—	625	—	—	Ag_2SO_4—28; $NiSO_4$—28; $MnSO_4$—28	800	6

количества Ce и введение коллоидального висмута в чисто CaS-пре параты не имеет смысла. Замена церия UO_2 делает свечение матово фиолетовым. Небольшая замена CaO на $Sr(OH)_2$ и BaO не влияет н цвет свечения. А. М. Васильевым [93] подмечено очень хорошее влия ние золота, церия, тория, вольфрама, молибдена в двойных систе мах и Ce + Th + Bi — в тройной. Уран и серебро несколько умень шают интенсивность. Им же была сделана попытка замены CaO н $CaCO_3$, но с худшими результатами. По наблюдениям Жиров эта замена совершенно не влияет на качество препарата, если буде увеличено количество восстановителя, что способствует, с одной сто роны, образованию CS_2 in statu nascendi, с другой, — более лег кому отщеплению CO_2. Верницом [38] же было подтверждено изме нение цвета свечения от времени прокаливания (для CaS·Bi), чт наблюдалось и Ванино

$t° = 1200°$ {
30 мин. — фиолетовое
45 мин. — голубое
1 час — зеленоватое
2 часа — черная масса с желто-зеленым ядром, свечения нет.

Таблица 22

Промышленные люминофоры по Роде[1]

Рецептура			№ 141	№ 142	№ 143
Цвет свечения			Фиолетовый	Сине-зеленый	Голубой
Время прокаливания			1—1½ часа	1—1½ часа	2 часа
	Система	Вещество	Количество		
I	Плавень	Li_2CO_3 K_2SO_4 Na_2SO_4	2,10 *кг* 1,06 » 1,06 »	1,20 *кг* 0,60 » 0,60 »	2,00 *кг* 1,00 » 1,00 »
	Сера	S	6,20 *кг*	4,00 *кг*	6,30 *кг*
II	Активатор	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ $RbNO_3$ $TlNO_3$	0,80 *л* 0,40 » —	0,60 *л* 0,30 » —	1,06 *л* — 1,06 *л*
	Восстановитель	Крахмал	2,10 *кг*	1,20 *кг*	2,30 *кг*
	Растворитель	CaO $Sr(OH)_2$ MgO	20,00 *кг* — —	— 14,00 *кг* 6,00 »	20,00 *кг* 8,85 » —

Голубые люминофоры из всех щелочноземельных сульфидов обладают максимальной длительностью свечения, исчисляемой многими часами для интенсивности 3. Общая интенсивность лежит между 6 и 8. Особенно интенсивно светят люминофоры, полученные по тиосульфатному методу. Сильные перекалы сдвигают свечение к зеленоватым тонам, недокалы — к фиолетовым.

Исключительно благоприятное влияние по наблюдениям Жирова оказывает введение в качестве вторичных растворителей фосфатов стронция и кальция, в особенности первого.

При работе с тиосульфатами следует учитывать спекаемость массы и необходимость достаточно высоких температур для прокаливания.

Для получения особо длительных препаратов время прокаливания следует удлинить до 3 час. при следующем режиме: 1-й час— 800 — 1000°, 2-й час — 1000°, 3-й час — 1000—800°.

Для CaSrBaS · Bi-люминофоров цвета свечения имеют часто зеленоватые оттенки, особенно в тех случаях, когда общая сумма Sr+Ba несколько превышает 50%. Наоборот, увеличение Ca дает

[1] Состав I смешивается, сушится, размалывается и опять смешивается с составом II.

более лиловато-голубоватые тона. Голубые люминофоры по наблюдениям Жирова также могут быть получены тщательным механическим смешением фиолетовых и зеленых. Из всех люминофоров голубые отличаются наибольшей длительностью и при конце высвечения светят белым светом (как, впрочем, и большинство остальных щелочноземельных сульфидов).

В зеленых люминофорах, как и в голубых, введение некоторого количества Ba дает чисто зеленые (без синевы) оттенки. Эффект начинает замечаться при 25% $BaCO_3$. В этом отношении полезно активировать смесью Bi + Th.

В отношении длительности свечения остаются в силе все те же правила, какие имели место и при кальциевых люминофорах. Гасящий трибоэффект бывает весьма значителен, и поэтому совершенно необходимо введение окиси магния.

Ванино приводит следующие дополнительные сведения. Зеленые оттенки получаются и с CaS при введении вольфрама, а также и при соотношении растворителей 15CaS : 5BaS. Введение в CaSrS · Bi на 40,0 *г* 2 *мл* 0,3%-ного коллоидного серебра дает зеленое свечение, то же имеет место и для коллоидного висмута с CaSrS и с CaSrS ($CaWO_4$). Ванадий дает зеленоватые тона и по данным Ванино и Брето неблагоприятен. По наблюдениям Жирова введение Au дает светлозеленые тона в CaS и SrS, равно как и трехвалентный ванадий в CaS. Что же касается ванадия, то весьма большое значение играет валентность вводимого активатора. Хорошие тона также дает введение в качестве вторичного растворителя $Sr_3(PO_4)_2$.

Получение высококачественных желтых и красных люминофоров на основе щелочноземельных сульфидов принадлежит к числу наиболее трудных операций синтеза люминофоров. Хорошие результаты не всегда получаются даже и у опытного работника в силу большой чувствительности сырья к загрязнениям и капризности процессов. Поэтому на связанных с ними приемах работы следует более детально остановиться.

Основная система BaS · Cu с добавками различных активаторов была изучена Жировым. Часть этих данных была опубликована еще в 1928 г. [105]. Оказалось, что рациональна только добавка Rb, Cs и Th в двухкомпонентной системе.

Отметим также значение восстановителя и времени прокалки. При введении в BaS · Cu восстановителя интенсивность снижается и цвет свечения делается более желтоватым. При введении достаточно больших количеств (например, чтобы восстановить полисульфид) свечение получается чисто желтое. Так, если BaS · Cu прокаливать 1 час, затем $^1/_2$ часа с серой (для максимального образования полисульфида), а затем с восстановителем до белой собственной окраски (при 800°), то свечение получается чистое, темножелтое, интенсивность 5—6. Содержание рубидия не должно превосходить 2 *мл* 0,5%-ного раствора на 40,0 *г* $BaCO_3$. Уже с 8 *мл* получаются плохие результаты. Вообще предел суммы концентраций активаторов при любых добавочных активаторах не должен лежать выше 4—5 *мл* на 40,0 *г* $BaCO_3$. Фактором, снижающим «красноту» свече-

ния, является перекал: нормальный $BaS \cdot CuRb$, прокаленный вместо 40—45 мин. в течение 1 часа, дает оранжево-красное свечение. С уменьшением количеств вещества следует уменьшать и время прокалки: при количествах меньших 10 *г* время прокалки уже равно 25 мин.

Исключительный эффект дает введение фосфата бария. Интенсивность увеличивается, доходя до 8—9, и свечение начинает делаться заметным на ярком рассеянном свету. Увеличение количества $Ba_3(PO_4)_2$ до 50% делает цвет свечения близким к $CaS \cdot Ni$, но интенсивность спадает до 4. Время прокалки следует увеличивать для малых порций до 45 мин. Замена части $Ba_3(PO_4)_2$ на $Sr_3(PO_4)_2$ дает оранжевые интенсивные люминофоры, при полной же замене — менее интенсивные, тоже оранжевые, но с сильной желтизной.

Хорошим внешним показателем качеств люминофора $BaS \cdot CuRb$ является его собственный цвет. Он должен быть тоже оранжевым и равномерным. Это стоит в связи с наличием полисульфидов, какие, видимо, совершенно необходимы для получения высококачественных красных люминофоров. Но, как еще указывал Ленард (и что подтвердил Жиров), избыток полисульфида, получающийся с заведомо большими количествами серы, уничтожает свечение. Видимо свечением обладает более сложный комплекс $BaO \cdot BaS \cdot BaS_n \cdot Cu$.

В случае применения для получения красных люминофоров реакции $BaS_2O_3 + Ba(OH)_2$ на основе продажной химически чистой гидроокиси всегда получаются желтые люминофоры, а не красные.

Многое из того, что относится к красным люминофорам, приложимо и к желтым, тем более, что в большинстве новых композиций входит система $BaS \cdot Cu$. Следует отметить при этом, что композиции на основе марганца являются ненадежными, что было отмечено автором в 1928 г. и подтверждено Ванино в 1929 г. Поэтому автор, как и Ванино, перешел на рецептуру, основанную на применении Cu либо с Pb, либо с Th; хорошие результаты дают также фосфаты. Тиосульфаты, хотя и дают приличный эффект, но менее пригодны для желтых и красных люминофоров.

Заканчивая раздел о технических люминофорах на основе щелочноземельных сульфидов, остается сказать еще о кое-каких патентных рецептурах и некоторых последних работах в этой области. Большинство же патентов, особенно старых, сомнительно.

Из современных патентов наиболее обоснованы патенты Майнса. Часть рецептур его уже была приведена в таблицах. Эти рецепты одобрены Фридлендером [204] и Гюнцем [228].

По основному британскому патенту Майнса для всех люминофоров берется единая смесь:

Основания	$SrCO_3$	40,0
	$CaCO_3$	10,0
	$MgCO_3$	2,0
	$Al(OH)CO_3$ . . .	2,0
Плавни	Li_2CO_3	1,0
	Rb_2CO_3	0,5

Карбонаты Sr и Ca растворяют в HCl или HNO_3, очищают, прибавляют подкисленный спиртовой раствор активаторов и осаж-

дают $(NH_4)_2CO_3$, затем сушат и к 50 ч. этой смеси прибавляются остальные компоненты.

Для получения различных цветов свечения Майнс рекомендует следующие рецепты с $BaSO_4$ в качестве вторичного растворителя (табл. 23).

Удобство подобного рода единой смеси оснований для производства вполне понятно. По второму патенту соотношения компонентов несколько иные. Составляются 4 смеси:

A	$SrCO_3$	36 000
	$CaCO_3$	12 000
	$MgCO_3$	2 000
B	Li_2CO_3	1 200
	Rb_2CO_3	600
	(силикат алюминия)	

C-активаторы

Bi, V, Cu, U, Rh (Th, Te, Er, Ni, Ag),

D— $Na_2SO_4 + K_2SO_4$.

Смешивают 50 ч. *A* и 1,9 ч. *B* + следы активаторов *C* (но не свыше 1—1,5% на 200,0) + углеродистые вещества + 2,5*D* и прокаливают. По первому патенту сначала добавляется сера, и прокаливание ведется в восстановительной среде, затем смесь измельчается и еще раз прокаливается в струе водорода. По второму патенту прокаливание ведется при 600° в течение 45 мин. [1]

В заключение следует отметить, что в последнее время Ванино в своей книге рекомендует следующие лучшие стандартные рецептуры (табл. 24).

Прокаливать 30—40 мин.

Новые рецептуры характеризуются полным отсутствием крахмала, восстанавливающее действие которого было окончательно доказано Травничеком. Последний [440] для сложных люминофоров считает наилучшими соотношениями CaS : SrS следующие: 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1.

В самое последнее время Ротшильдом был получен ряд смешанных люминофоров, оказавшихся весьма интересными. О них уже было сказано подробно выше. Здесь будет лишь приведена их рецептура (табл. 25).

Смесь же полосовых и редкоземельных активаторов была запатентована Цейтлиным и Клячко [2]. По патенту Гоггина (144—146) [3] смешивают сухие $Ca(OH)_2$ — 49—53 ч. и $Ba(OH)_2$ — 25,6—29,6 ч.; добавляют воды, размешивают в пасту, медленно при размешивании вливают раствор 0,05—0,07 ч. $Ni(NO_3)_2$, затем последовательно прибавляют 3,5—4,5 ч. сахара и 1—2 ч. $LiNO_3$, выпаривают досуха, измельчают, добавляют 14—18 ч. порошка серы, хорошо смешивают

[1] Англ. пат. 245612 (1925); 391914 (1933); 410347 (1934). Ам. пат. 1716972 (1929); 1891827 (1932).
[2] Франц. пат. 805326 (1936).
[3] Ам. пат. 2131557 (1938).

Таблица 23

Типовая рецептура люминофоров по Майнсу

№ рецепта	Цвет свечения	Основания, г	Вторичные растворители	Сера, г	Восстановитель — крахмал, г	Плавни, г	Активаторы, г	Условия прокаливания: температура, °С	Условия прокаливания: время, мин.	Условные формулы люминофоров
147	Фиолетовый	50,0	—	50,0	2,0	$NaCl$—0,25; KCl—0,25	$Bi(NO_3)_3$—0,002; $Th(NO_3)_4$—0,001; $MnCl_2$—0,1	1250 (625)	30—90 60—80	$[Ca_{20}Sr_{80}S_{100}]_{95}(MgO)_2(Al_2O_3)_3 \cdot BiThMn$
148	Синий	50,0	—	15,0	2,0	Na_2SO_4—0,5; K_2SO_4—0,5	$Bi(NO_3)_3$—0,002	650	30—90	$[Ca_{20}Sr_{80}S_{100}]_{95}(MgO)_2(Al_2O_3)_3 \cdot Bi$
149	Индиго	50,0	—	15,0	2,0	$Na_2S_2O_3$—0,5; CaF_2—0,25	BiF_3—0,002; $K_2Cr_2O_7$—0,5	600	30—90	$[Ca_{20}Sr_{80}S_{100}]_{95}(MgO)_2 \cdot (Al_2O_3)_3 \cdot Bi$
150	Зеленый	50,0	15,0	20,0	2,0	Na_2SO_4—1,0	$Th(NO_3)_4$—0,001; $TlNO_3$—0,001	750—800	30—90	$[Ca_{24}Sr_{48}Ba_{28}S_{100}]_{95}(MgO)_2(Al_2O_3)_3 \cdot ThTl$
151	Желтый	50,0	—	20,0	2,0	$NaCl$—0,25; Na_2CO_3—1,0	$Th(NO_3)_4$—0,001; $UO_2(NO_3)_2$—0,001; $MnCl_2$—0,1	750	30—90	$[Ca_{20}Sr_{48}S_{100}]_{95}(MgO)_2(Al_2O_3)_3 \cdot ThUMn$
152	Оранжевый	50,0	—	50,0	2,0	$NaCl$—0,25; KCl—0,25	$Th(NO_3)_4$—0,001; $UO_2(NO_3)_2$—0,001; $MnCl_2$—0,2	1300	30—90	$[Ca_{20}Sr_{48}S_{100}]_{95}(MgO)_2(Al_2O_3)_3 \cdot ThUMn$
153	Краоный	50,0	—	20,0	2,0	NaF—1,0	$NiSO_4$—0,001; Ag_2SO_4—0,001; $MnSO_4$—0,01	800	30—90	$[Ca_{20}Sr_{80}S_{100}]_{95}(MgO)_2(Al_2O_3)_3 \cdot NiAgMn$

Таблица 24

Новые рецептуры Ванино

№ рецепта	Цвет свечения	Основания *г*	Вторичные растворители *г*	Сера *г*	Плавни *г*	Активаторы, *мл* раствора	Условные формулы люминофоров
154	Фиолетовый	CaO—20,0	—	6,0	Li_2SO_4—1,5	0,5%-ный $Bi(NO_3)_3$ 1	CaS·Bi
155		CaO—20,0	MgO—1,0	8,0	Li_2SO_4—1,0; Na_2CO_3—3,0	0,3%-ный колл. Bi—6	$(CaS)_{96}(MgO)_4$·Bi
156	Сине-фиолетовый	CaO—17,0; $Sr(OH)_2$—2,0	MgO—1,0	8,0	LiF—1,0	0,3%-ный колл. Bi—6 1,0%-ный $RbNO_3$—1	$(Ca_{80}Sr_{20}S_{100})_{96}(MgO)_4$·BiRb
157	—	CaO—15,0; $Sr(OH)_2$—2,0	MgO—1,0	8,0	Na_2CO_3—3,0	0,3%-ный колл. Bi—6	$(Ca_{75}Sr_{25}S_{100})_{96}(MgO)_4$·Bi
158	Темносиний	CaO—20,0; $Ba(OH)_2$—20,0	—	8,0	K_2SO_4—1,0; Na_2SO_4—1,0; Li_2SO_4—2,0	0,5%-ный $Bi(NO_3)_3$—2	$Ca_{50}Ba_{50}S_{100}$·Bi
159	Сине-зеленый	CaO—20,0; $Sr(OH)_2$—20,0	—	8,0	K_2SO_4—1,0; Li_2SO_4—2,0; Na_2SO_4—1,0	0,5%-ный $Bi(NO_3)_3$—2	$Ca_{50}Sr_{50}S_{100}$·Bi
160	—	$Sr(OH_2)$—20,0	MgO—1,0	8,0	Li_2SO_4—1,0; Na_2CO_3—1,0	0,3%-ный колл. Bi—2	$(SrS)_{95}(MgO)_5$·Bi
161	Морской воды	CaO—10,0; SrO—20,0	$CaWO_4$—1,0	8,0	K_2SO_4—1,0; Na_2SO_4—1,0 Li_2SO_4—2,0	0,5%-ный $Bi(NO_3)_3$—2	$(Ca_{34}Sr_{66}S_{100})_{75}(CaWO_4)_{25}$·Bi
162	Желтый	$Sr(OH)_2$—15,0; $BaCO_3$—25,0	MgO—1,0	10,0	Li_2SO_4—1,0	0,4%-ный $CuSO_4$—3 0,5%-ный $Th(NO_3)_4$—3	$(Sr_{40}Ba_{60}S_{100})_{95}(MgO)_5$·CuTh
163	Красный	BaO—40,0	—	9,0	Li_3PO_4—0.7	0,4%-ный $CuSO_4$—3	BaS·Cu

Таблица 25

Сенсибилизированные люминофоры по Ротшильду

№ рецепта	Люминофоры	Растворители *г*	Плавни *мг*	Активаторы *мг*	Температура прокаливания °С	Длительность прокаливания
164	CaS·SmBi	CaS—1,0	Na_2SO_4—30; Li_2CO_3—30	Sm—0,2; Bi—0,05	650	35 мин.
165	CaO·SmBi	CaO—1,0	Li_2CO_3—100	Sm—0,8; Bi—0,2	—	—
166	CaS·SmPb	CaS—1,0	Na_2SO_4—30; Li_2CO_3—33	Sm—0,2; Pb—0,15	750	1 час
167	SrS·SmPb	SrS—1,0	Na_2SO_4—20; Li_2CO_3—20	Sm—0,25; Pb—0,1	750	1 час
168	CaO·SmPb	CaO—1,0	Li_2CO_3—100	Sm—0,7; Pb—0,4	750	1 час
169	CaS·PrPb	CaS—1,0	Na_2SO_4—30; Li_2CO_3—30	Pr—1,5; Pb - 0,2	750	1 час
170	SrS·PrPb	SrS—1.0	Na_2SO_4—20; Li_2CO_3—20	Pr—0,6; Pb—0,1	750	1 час
171	CaS·SmCu	CaS—1,0	—	Sm—0,2; Cu—0,15	—	—
172	CaS·PrCu	CaS—1,0	—	Pr—0,5; Cu—0,15	—	—
173	SrS·AgPr	SrS—1,0	Na_2CO_3—40; Li_2CO_3—40	Pr—0,6; Ag—0,1	—	—

и прокаливают 3 часа при $t° \approx 900°$ в восстановительной атмосфере. Красный (?) люминофор. По второму патенту [1] нитрат никеля заменяют нитратом висмута, оставив прежние соотношения компонентов и порядок их смешения.

Глава X

СВЕТЯЩИЕСЯ СОСТАВЫ ПОСТОЯННОГО ДЕЙСТВИЯ

§ 1. Получение сульфида цинка

Как для щелочноземельных сульфидов, для ZnS также известно большое число разнообразных методов получения, которые могут быть разделены на следующие группы:

Синтетические методы — действием паров серы на расплавленный цинк или взаимодействием между порошкообразными элементами (цинковая пыль + серный цвет), так называемый «взрывной метод», так как во многих случаях реакция идет очень бурно, почти со взрывом.

Обменные методы. К ним принадлежат все обычные методы осаждения сульфида цинка и его солей — сероводородом или

[1] Ам. пат. 2131558 (1938); также ам. пат. 2178961 (1939).

растворимыми сернистыми соединениями [$(NH_4)_2S$, Na_2S, K_2S и др.]. В первом случае осаждение идет в кислой среде. Осаждение лучше проходит с сернокислой солью, чем с хлористой, и тем скорее, чем более разбавлен раствор. Лучше всего производить осаждение ZnS в присутствии солей органических кислот — уксусной, муравьиной и др., которые понижают концентрацию водородных ионов, например, согласно уравнению:

$$ZnSO_4 + H_2S + 2CH_3COONH_4 = ZnS + (NH_4)_2SO_4 + 2CH_3COOH.$$

Осаждение производят в теплом растворе и полученный гидрат ZnS промывают ацетатом аммония, затем сушат на водяной бане, предохраняя от окисления.

По Камму [251] очищенный раствор $ZnSO_4$ смешивается с избытком аммиака, добавляемого до полного растворения гидроокиси, нагревается до кипения и осаждается медленным слабым током сероводорода, получаемого из BaS + HCl. Осадок фильтруется через ультрафильтр $4^1/_2$ по Buchold'у, затем промывается декантацией горячей водой и сушится.

По Тредвелу, осаждение производится свежеприготовленным (не желтым!) сульфидом аммония и к раствору $ZnSO_4$ прибавляют 5% CH_3COONH_4. Раствор $ZnSO_4$ предварительно усредняют небольшим количеством аммиака до слабой опалесценции. Колбу по осаждении наливают доверха кипяченой водой, закрывают пробкой и оставляют на 24 часа. Затем декантируют и промывают декантацией раствором 5%-ного CH_3COONH_4 + 2%-ный $(NH_4)_2S$, несколько раз фильтруют, промывают и сушат.

Наиболее изучены условия осаждения ZnS в работах Аллена и Гриншоа [1].

Из «сухих» методов известный интерес представляют следующие реакции:

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O;$$
$$2ZnO + 3S = 2ZnS + SO_2.$$

Восстановительные методы. Здесь тоже известен ряд реакций, основанных на восстановлении сульфата цинка различными газообразными и парообразными восстановителями (H_2, H_2S, CS_2, S). Сульфат с большим успехом может быть заменен сульфитом. Процесс с серой

$$ZnSO_4 + 2S = ZnS + SO_2$$

представляет известный интерес в случае применения серы без предварительного испарения ее, как исключающий хлопотливую операцию осаждения.

Смешанные методы. Можно подвергать разложению цинковые соли, содержащие избыток серы, или же со специально добавляемой серой, например:

$$2ZnS_2O_3 + S = 2ZnS + 3SO_2.$$

[1] Z. an Ch. **79**, 125, 1913.

Также возможно получение ZnS при взаимодействиях растворов цинковых солей с $Na_2S_2O_3$.

Способностью к люминесценции сульфид цинка обладает лишь в кристаллическом состоянии т. е. в виде цинковой обманки (сфалерита), кристаллизующейся в правильной системе и, следовательно, родственной щелочноземельным сульфидам, и в виде вюрцита, кристаллизующегося в гексагональной системе. Перевод аморфного ZnS в кристаллический производится следующими приемами:

а) прокаливанием в струе газов, не реагирующих с ZnS (N_2, H_2S, SO_2), или осторожно в водороде;

б) прокаливанием в парах серы;

в) прокаливанием в присутствии плавней-кристаллизаторов.

Последний метод наиболее употребителен.

При переводе аморфного сульфида цинка в кристаллическое состояние следует учитывать, что при обыкновенной температуре выпадает обычно гидрат $ZnS \cdot H_2O$, переходящий при 100° в $2ZnS \cdot H_2O$, при 150° в $4ZnS \cdot H_2O$ и окончательно обезвоживающийся лишь при выше 150°, что сопровождается переходом белого цвета вещества в желтоватый. При известных условиях ZnS способен давать полисульфиды.

Обе модификации — сфалерит и вюрцит — ведут себя различно как растворители для люминесцирующих веществ. По данным Шлееде лишь вюрцит обладает фосфоресценцией, в то время как сфалериту свойственна флуоресценция. Поэтому далеко немаловажными являются детали методики изготовления или перевода ZnS в кристаллическое состояние. Стабильной при низких температурах является сфалеритная модификация. Точка перехода обеих модификаций была определена Алленом и др. равной 1020° ± 5°. Ниже этой температуры более стабилен сфалерит, выше же — вюрцит. Присутствие KCl как плавня производит перевод одной модификации в другую уже при более низких температурах. Вообще же ниже температуры красного каления в основном получается сфалеритная модификация. Она же может быть получена переводом аморфного ZnS при температурах 70—100° нагреванием в присутствии растворов винной кислоты и хлоридов.

При получении люминесцирующего ZnS также следует учитывать летучесть сульфида, которая начинает уже сказываться при 1000°, при 1200° происходит заметно, а около 1200—1300° возгонка идет достаточно быстро. В присутствии воздуха уже при 850—900° наблюдается полный переход в окись цинка.

Сульфид цинка является достаточно химически стойким веществом и обладает неплохой кроющей способностью. Одним из недостатков его является свойство некоторых образцов чернеть от света.

Наиболее повышенной способностью к фототропии обладает по данным Шлееде $ZnS \cdot Cu \cdot KCl$. Однако при тщательной отмывке галогенида, этого явления можно не опасаться [376].

Гордон и др. [214] указывают, что процесс аналогичен фотолизу галогенидов серебра в фотоматериалах, но с той разницей, что фотолиз, например AgBr, является одноквантовым процессом, а фото-

тропия ZnS — двухквантовым. Почернение сильнее всего происходит от ультрафиолета с $\lambda_{max} = 275$ mμ.

Как уже было указано, основное применение ZnS находит в светящихся составах постоянного действия. Как фотолюминофор ZnS менее длительно работает, хотя и более интенсивен, чем щелочноземельные сульфиды. Так, по данным Вольфа и Риля [483], для промышленных образцов ZnS (Claropban) и SrS (Permophan) опадение интенсивности до 1% происходит у SrS через 2 часа, у ZnS через 1 час. Через 4 часа SrS еще дает 0,4%, а ZnS только 0,15% силы света. Поэтому ко всяким указаниям о многочасовом свечении ZnS (например, Эйнига и др.) следует относиться с большой осторожностью.

В отношении затухания ZnS-люминофоров, Антонов-Романовский [90] установил следующий закон:

$$I = I_0 \left(\frac{a}{a+t}\right)^{\alpha}, \tag{40}$$

где a и α — постоянные,
I_0 — начальная интенсивность.
Для $\alpha = 2$ закон получает вид:

$$I^{-0,5} = I_0^{-0,5} + k't. \tag{41}$$

Эта формула была ранее применена Никольсом и Мерритом [[illegible]]. Применив к процессу затухания уравнение реакций второго рода и предполагая интенсивность фосфоресценции пропорциональной скорости изменения, получаем:

$$\frac{dc}{dt} = kc^2, \tag{42}$$

$$\frac{1}{c} = \left(\frac{1}{c_0}\right) + kt, \tag{43}$$

$$I = kc^2, \tag{44}$$

$$c = \frac{I^{0,5}}{k^{0,5}}, \tag{45}$$

$$\frac{k^{0,5}}{I^{0,5}} = \frac{k^{0,5}}{I^{0,5}} + kt, \tag{46}$$

$$I^{-0,5} = I_0^{-0,5} + k^{0,5}t. \tag{47}$$

Здесь k характеризует скорость реакции. О затухании ZnS см. также у Зейтца [393].

Затухание фотолюминесценции ZnS · Ag (и ZnCdS · Ag) при возбуждении ртутной дугой (сила тока 1А) было изучено Джонсоном и Дэвисом [248] (рис. 75). Возбуждение производилось Hg-линией с $\lambda = 254$ mμ. Для ZnS · Ag видимое свечение было заметно еще через полчаса, а для ZnCdS · Ag — полное высвечивание наступает уже через 10 сек.

Закон затухания гиперболический, для ZnSAg

$$\alpha = 1,$$

для $ZnCdS \cdot Ag$

$$\alpha = 2.$$

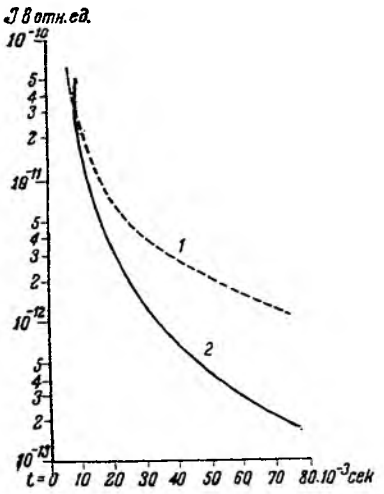


Рис. 75. Затухание люминесценции цинк-сульфидных люминофоров при возбуждении их ртутной дугой (i =1A) по Джонсону и Дэвису:

1 — ZnS Ag (голубой), 2 — ZnCdS . Ag (желтый).

§ 2. Активаторы

Сульфид цинка по отношению к активаторам является весьма чувствительным растворителем как в отношении оптимумов, так и максимумов. Содержание активатора часто в десятки и сотни раз меньше, чем для щелочноземельных сульфидов. Наиболее активным активатором является медь, освобождение от последних следов которой представляет исключительные трудности, так как уже при содержании 0,000006 Cu : 1,0 ZnS получается яркая фосфоресценция.

Влияние различных активаторов на цвет свечения цинк-сульфидных люминофоров приведено в табл. 26.

Вообще же люминофоры на основе ZnS представляют собой исключительно богатый материал для получения различных видов люминесценции при помощи следующих активаторов:

1) активаторы для фосфоресценции

$$Cu > Mn > (Sm) \geq (Ce);\ W,\ V?;$$

2) активаторы для катодолюминесценции

$$Ag \geq Cu > (Ni) > (Co) > (Bi?) > (U) > (Pb?) > (Cd);\ Re?;$$

3) активаторы для рентгенолюминесценции

$$Ag > Cu > (Ni) \geq (Tl) > Mn > (Bi?);\ Re?;$$

4) активаторы для сцинтилляции

$$Cu > (Ga,\ In,\ Ge) > (Bi?);$$

5) активаторы для анодолюминесценции

$$Sn > Mn > Cu;$$

6) активатор для триболюминесценции

$$Mn.$$

Таблица 26

Цвета свечения цинксульфидных люминофоров[1]

Sc	○	Rh	? (2)	Tu	○
Ti	Желтый, зеленый X (2)	Pd	X (2) ?	Yb	○
V	Синий, зеленый X (2,5)	Ag	Фиолетовый X (2, 4, 6)	Lu	○
Cr	? (2) ⊖	Cd	Желтый, зеленый (1, 2)	Hf	○
Mn	O (1, 2, 4) X (2)	In	Зеленый (1, 2) ?	Ta	X (2) ?
Fe	Красный X (2, 3) ?	Sn	Оранжевый (1, 2) ?	W	Зеленый (2, 5)
Co	Желтый X (2?) X(6)	Sb	X (2) ?	Re	⊕
Ni	Желтый X (2?) X (4, 6)	Te	? (2)	Os	? (2)
Cu	Зеленый X (1,2,3,4)	Cs	○	Ir	○
Ga	Зеленый (3) ?	La	X (2) ?	Pt	○
Ge	Зеленый (3) ?	Ce	? (2) зеленый (7) ?	Au	Желтый, зеленый, голубой (2) (8)
As	○	Pr	○	Hg	⊖
Se	Зеленый, желтый (1, 2)	Nd	○	Tl	X (2) ?
Rb	? (2)	Sm	Оранжевый (4)	Pb	Голубой, зеленый (2, 4) ?
Y	? (2)	Eu	○	Bi	Желтый, пурпурный (4) ?
Zr	Желтый, зеленый (2) ?	Gd	○	Po	○
Nb	○	Tb	○	Th	Зеленый (2 ?) 3 (7) ?
Mo	○	Dy	○	Pa	○
Ma	○	Ho	○	U	Зеленый, желтый (1, 2, 4)
Ru	X (?) ?	Er	○		

○ не исследован, ⊕ испытан, ⊖ отказ, ? сомнителен, X рентгенолюминесценция.

[1] Цифры в скобках — ссылки на литературу:
1 - Дукка [83], 2 — Мак-Дугалл, Стьюарт, Райт [286], 3—Богоявленский, 4 — Томашек [429], 5 — Шмидт [385], 6—Леви, Уэст [282], 7—Бутовская, Гетьман (неопубл.), 8—Рупп [20].

Детализируя роль различных активаторов для фотолюминесценции, можно подразделить их на такие группы:

а) фосфорогены

$$Cu > Mn > Sm;\ Sn,\ Se,\ Th,\ Ce?;$$

б) флуорогены

$$Ag,\ Ni,\ Co,\ (Cd);$$

в) «холодные» активаторы

$$Ag,\ (Bi?),\ (Pb?),\ (Cd);$$

г) гасящие активаторы

$$Fe,\ Co,\ (Ni)\ \text{(металлы Pt-группы)}.$$

В отношении последних Морис Кюри и Садди [176] сообщают, что введение Fe $\approx 10^{-5}$ уменьшает фосфоресценцию ZnS · Cu до 60%, а при 10^{-4} — менее чем до 1%. Для Co еще хуже: при 10^{-6} — 60%, при 10^{-5} — 13% и при 10^{-4} — меньше 1%. Следовательно, пределом содержания металлов железной группы следует считать 10^{-6} Me : 1,0 ZnS.

Последняя работа Садди [365] о влиянии железа показала, что добавление следов Fe к ZnS · Cu вызывает сильную сенсибилизацию к гашению от длинных волн. Это наблюдалось на препарате, содержащем $7 \cdot 10^{-5}$ Cu + $5 \cdot 10^{-5}$ Fe на 1,0 ZnS, прокаленного при 1000°. Несмотря на добавление железа, этот люминофор еще хорошо возбуждается от ультрафиолета, но не от лампы накаливания, дающей много красного излучения. Гашение наблюдалось для излучения 640—710 mμ. Образцы хорошо следовали закону

$$I = A(t + a)^{\alpha}.$$

Значение α изменялось:

ZnS · Cu	нормальное затухание	$\alpha = 0{,}97$
	вынужденное затухание	$\alpha = 2{,}15$
ZnS · CuFe	нормальное затухание	$\alpha = 2{,}23$
	вынужденное затухание	$\alpha = 2{,}34.$

Для последних трех случаев кривые затухания проходят параллельно.

Никель как гасящий активатор был недавно исследован Байлером [164] в ZnS·Cu-люминофорах. Влияние концентрации никеля на скорость затухания представлено на рис. 76, а вообще на характеристики люминофора — в табл. 27.

Исследования производились при температуре 30°. Условия изготовления — прокаливание в течение 2 час. при 1060°.

Не все вышеперечисленные активаторы достоверны, тем более, что в связи с последними работами Риля [334] и Ротшильда [355] нет уверенности в самостоятельном свечении таких активаторов, как Pb и Bi. Это стоит в связи с ранее выдвинутым Тиде положением о том, что могут активировать только те металлы, объем ато-

Таблица 27

Влияние никеля на изменение характеристик ZnS-Cu-люминофоров по Байлеру

Отношение Cu:ZnS · $n \cdot 10^{-4}$	Отношение Ni:ZnS · $m \cdot 10^{-6}$	Флуоресценция в относительных единицах	α-радио-люминесценция в относительных единицах	Интенсивность I_0	Константы скорости		
					$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_3 \cdot 10^5$
0,125	—	14,00	19,1	258,0	1,18	0,50	0,29
0,25	—	16,59	22,9	207,5	1,08	0,54	0,31
0,5	—	17,67	23,9	145,5	1,28	0,47	0,35
1,0	—	13,45	20,0	197,3	1,06	0,62	0,59
2,0	—	14,99	19,9	100,0	2,97	2,33	1,54
0,25	0,2	16,25	21,5	123,5	2,23	1,20	0,89
0,25	1,0	11,11	18,1	138,0	6,36	11,24	15,27
0,25	5,0	4,77	9,8	29,2	66,56	196,7	398,2

мов которых не превосходит объема атомов растворителя. В случае ZnS такими металлами с большим радиусом, чем Zn, являются Pb и Bi. С этой целью Рилем были изготовлены люминофоры, активированные радиоактивными изотопами свинца и висмута: для первого был взят ThB, для второго ThC, введенные совместно с ThX. Оказалось, что эти активаторы потом могут быть отмыты без изменения свойств люминофора. Контроль отмывки производился по их радиоактивным свойствам, т. е. в данном случае они были использованы как индикаторы. Следовательно, ни Pb, ни Bi не входят в решетку ZnS и поэтому люминофоры ZnS · Pb и ZnS · Bi не существуют. К такому же выводу приходит и Ротшильд, указывая, что полосы ZnS · Pb и ZnS · Bi могут быть идентифицированы с полосами ZnS · Cu, ZnSMn и чистого ZnS (см. стр. 200).

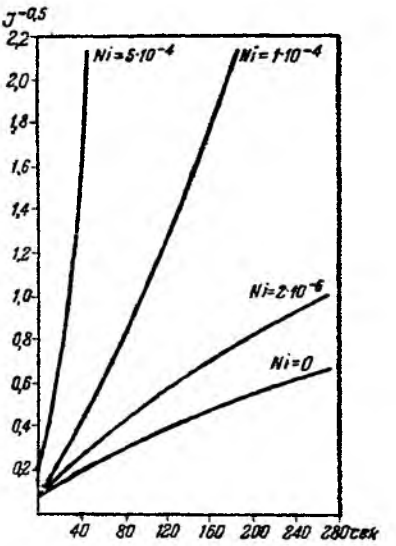


Рис. 76. Зависимость затухания ZnS · CuNi от содержания никеля по Байлеру.

Гюнц исследовал зависимость интенсивности свечения ZnS · Cu-люминофора от концентрации активатора. При этом исследование проводилось с учетом влияния концентрации активатора на время высвечивания. Совокупность влияния всех этих факторов представлена на рис. 77. Как можно видеть из этих кривых, для больших длительностей свечения содержание активатора понижается, максимальное же достигается для мгновенного процесса ($t = 0$). При концентрации Cu выше 10^{-3} свечения вообще не происходит [7,227].

Левшин (совместно с Фридманом) исследовал влияние концентрации активаторов и температуры прокаливания на константу затухания α для ZnS · Cu-люминофоров. Увеличение концентрации активатора вызывает и увеличение константы затухания α. При увеличении же температуры прокаливания константа α уменьшается, причем уменьшение тем больше, чем выше концентрация активатора (рис. 78). Это, вероятно, происходит вследствие испарения избыточного активатора [125].

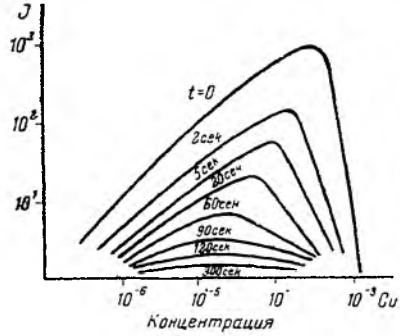


Рис. 77. Зависимость интенсивности свечения ZnS · Cu от времени высвечивания и концентрации активатора по Гюнцу.

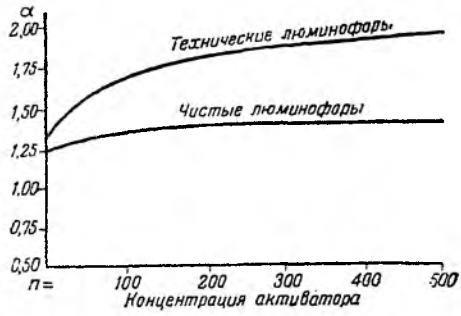


Рис. 78. Влияние концентрации активатора на константу затухания ZnS · Cu по Левшину и Фридману.

Непроверенными до сих пор являются взгляды Богоявленского [1] на роль редких элементов — спутников цинка Ga, In, Ge. Богоявленский, основываясь на фактах длительного свечения сульфида, возогнанного без активатора при высоких температурах, полагает, что фосфоресценция получаемых подобным образом люминофоров зависит от наличия одного или нескольких из вышеуказанных элементов. Необходимые для активации количества весьма незначительны и почти не обнаруживаются даже спектральным анализом. Наоборот, сорта цинкового сырья, не содержавшие примеси этих элементов, не давали совершенно свечения.

§ 3. Плавни

При получении фосфоресцирующего ZnS плавни играют немаловажную роль, хотя наблюдения Тиде и Шлееде [420] показали, что принципиально можно вовсе обойтись без плавней, так как при нагревании сульфида цинка в атмосфере инертного газа под давлением 150 *ат* получается светящийся препарат. Методы возгонки при высоких температурах также приводят к аналогичным результатам. Плавни в случае сульфида цинка ведут себя иначе, чем с сульфидами щелочноземельных металлов. В то время как при последних максимальный эффект показывают соли кислородсодержащих кислот, для ZnS, по Томашеку наиболее действенны соли галоидов.

Наибольший эффект оказывают хлориды и фториды и, как обычно, максимальный — в смесях, например, CaF_2 или MgF_2 и NaCl или KCl. Особенно хорошей комбинацией для ZnS следует признать $NaCl + MgF_2$. В общем простые и смешанные плавни из солей кислородсодержащих кислот со щелочными катионами дают слабую фосфоресценцию. Щелочноземельные катионы дают лучший эффект, простые хлориды чрезвычайно благоприятны, а максимальный эффект дают смеси хлоридов с сульфатами щелочноземельных металлов [429]. Шмидт [385] получал наилучшие результаты, применяя смеси хлоридов второй группы — Ca, Sr, Ba, Mg — при активаторе вольфраме. Следовательно, плавни по убывающей эффективности могут быть расположены в следующий ряд:

$$RCl_2 > RCl + R_2SO_4 > RCl \gg RF_2 > RF > \text{кислородные соли.}$$

По данным Левшина и Фридмана [125] наилучшими плавнями для ZnS · Cu являются LiCl, NaCl, KCl, $BaCl_2$. В количествах 2,5 - 50% они не оказывают существенного влияния на константу затухания. О влиянии на интенсивность свечения авторы работы не приводят данных. Фосфаты дают худшие результаты, сульфаты калия и натрия действуют угнетающе (рис. 79).

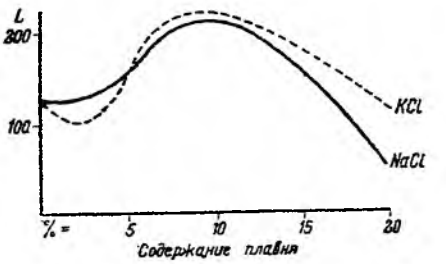


Рис. 79. Влияние содержания плавней на светосуммы ZnS · Cu по Левшину и Фридману.

Кутцнер [269] фотографическим путем изучал влияние плавней на изменение спектров сцинтилляции ZnS · Cu-люминофоров. В то время как при возбуждении светом плавни не оказывают особого влияния, при сцинтилляции замечаются изменения. Все исследованные плавни могли быть разбиты на пять групп: 1) хлориды щелочных металлов, 2) хлориды щелочноземельных металлов, 3) фториды щелочноземельных металлов, 4) прочие галоидные соли щелочных металлов, 5) прочие галоидные соли щелочноземельных металлов. Из них безусловное преобладание β-полосы вызывают последние три группы, причем соотношение интенсивности $\beta : \alpha$ для ZnS · Cu · KJ равно 6, а для ZnS · Cu · CaJ_2 — 8. Для других измеренных отношений $\beta : \alpha$ оказалось:

LiCl	0,44	$(\alpha > \beta)$
NaCl	0,56	$(\alpha > \beta)$
KCl	1,14	$(\alpha \approx \beta)$
RbCl	1,77	$(\beta > \alpha)$
CsCl	0,86	?
$MgCl_2$	0,56	$(\alpha > \beta)$
$CaCl_2$	1,11	$(\alpha \approx \beta)$
$SrCl_2$	1,42	$(\beta > \alpha)$
$BaCl_2$	1,90	$(\beta > \alpha)$

Кроме только что указанных плавней, были изучены

$$KX,\ CaX_2 (X = F,\ Cl,\ Br,\ J),\ MgF_2,\ BaF_2.$$

Для хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов положение полос сходное, но интенсивности различны; с увеличением атомного веса катиона максимум сдвигается в сторону коротких длин волн. Аналогичное явление происходит и для фторидов. Также известные изменения в расположении или интенсивности имеют место при перемене аниона. Вообще же влияние плавней следует признать еще не полностью изученным.

Обычными количествами вводимых плавней считается — 0,01 *г* для простых и 0,02 *г* для сложных на 1,0 *г* ZnS, т. е. от 1 до 2%. После прокаливания плавни рекомендуется тщательно отмывать во избежание почернения от света. Шмидт советует вводить большие количества плавней, которые потом полностью отмывать. Следует воздерживаться от KCl ввиду вызываемого им фототрошизма люминофоры чернеют на свету).

§ 4. Условия изготовления

В силу меньшей химической активности ZnS прокаливание можно производить без употребления набойки, тем более, что и температуры, обычно употребляемые для изготовления этих люминофоров, значительно ниже и не превышают 1000°. Зато ZnS чувствительнее к окислению, и поэтому следует принимать соответствующие предохранительные меры. С этой целью подготовку ZnS к прокаливанию ведут следующим образом. Сульфид, помещенный в обычный фарфоровый тигель, вставляют в другой, несколько больший тигель Розе из неглазурованного фарфора и пространство между ними заполняют кусочками чистой серы. Внутренний тигель закрывают хорошо подогнанной фарфоровой пластинкой. Оба тигля помещают в графитовый тигель, промежуток тоже заполняют серой и вставляют соответствующую фарфоровую пластинку. Затем сверху графитовый тигель закрывают куском асбестового патрона и его замазывают (рис. 80). Полезно и во внутренний тигель класть несколько кусочков серы, а промежуток между тиглями заполнять веществами, отдающими серу при более высоких температурах, на

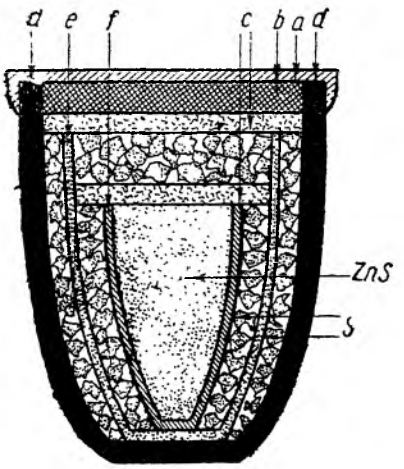


Рис. 80. Тигель, подготовленный к прокалке ZnS · *a*:

a — асбест листовой, *b* — асбест волнистый, *c* — фарфоровые пластинки, *d* — графитовый тигель, *e* — тигель Розе, *f* — фарфоровый тигель.

пример, солями политионовых кислот. Фарфоровые пластинки с успехом можно заменять толстым асбестом.

Кристаллизация неактивированного ZnS начинает уже происходить при 650°, в присутствии же активаторов и плавней образование центров фосфоресценции, как показали Тиде и Вайсс [427], начинается уже при 400°, причем получается сфалеритная модификация.

Обычно ведут прокалку в пределах от 800 до 1100°, когда уже начинает преобладать вюрцитная форма, получению которой благоприятствует введение соответствующих плавней. Выше 1100° происходит уже довольно быстрая возгонка и растворителя (ZnS) и некоторых активаторов, почему получаются неустойчивые результаты. Выше 1500° ZnS полностью возгоняется и возгон опять начинает обладать хорошей фосфоресценцией при наличии достаточно летучих при этой температуре активаторов.

Что касается времени прокаливания, Томашек [429] рекомендует в среднем 30 мин. при 900—1200°. Такие же данные дает и Дукка [83]. Мак-Дугалл, Стьюарт и Райт оптимумом для температуры считают 650—900° при 90 мин. [286]. Есть указания, что при 750° достаточно вести прокалку 1 час. Шмидт указывает время 30—40 мин. при красном калении [38]. Богоявленский [1] советует прокаливать при температурах от 650 до 1100°, но не указывает времени. Более точные указания приводит Н. Сингаловский [48], производивший прокаливание в кварцевом тигле, тщательно замазанном глиной, в течение $2^1/_2$—3 часов, сначала при 550—650° и затем при 800—1000°. По Кучеровскому [44] $1^1/_2$—2 часа поднимают до 1000—1100°. По патентным данным [1] $t°$=1000°.

По последним работам В. Л. Левшина [125] (произведенным совместно с Фридманом) для серии ZnS·Cu- и ZnCdS · Cu-люминофоров были найдены данные, значительно расходящиеся с общепризнанными, а именно:

1) Температура и время прокаливания не являются взаимокомпенсирующими факторами и действуют различным образом:

2) Увеличение температуры прокаливания вызывает увеличение величины кристаллов. Время же прокаливания особенно существенного значения в этом отношении не играет. Так, для разных температур были найдены следующие величины кристаллов:

800°	1,1 μ,	1200°	11,6 μ,
900°	2,0 μ,	1300°	28,0 μ,
1000°	4,8 μ,	1400°	43,0 μ,
1100°	7,8 μ,	1500°	59,0 μ.

3) Константа затухания α по данным автора не зависит от длительности прокаливания. Однако с этим полностью согласиться нельзя, так как и температура и время прокаливания все-таки изменяют значение α почти на 20%.

4) Изменения температуры и длительности прокаливания значительно влияют на величины светосумм, что видно из рис. 81.

[1] Англ. пат. 201922 (1923).

Первый максимум, наблюдающийся около 1000—1100°, по данным Левшина и Фридмана соответствует переходу сфалеритной модификации в вюрцитную. Кроме того, намечается второй максимум для температур 1300—1400°, возможно, отвечающий возогнанному ZnS.

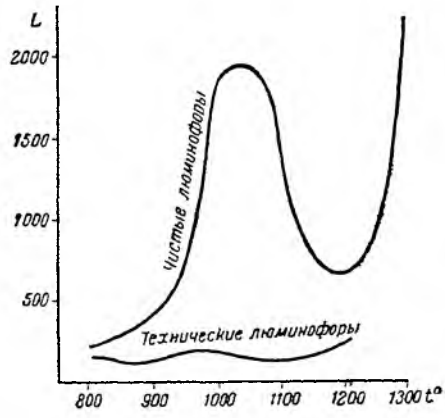


Рис. 81. Влияние температуры прокаливания на светосуммы ZnS · Cu по Левшину и Фридману.

В последнее время Байлер [164] исследовал влияние условий изготовления (температуры и времени прокаливания) на характеристики ZnS · Cu-люминофоров. Исследования производились при температуре 30° и содержании Cu = 0,25 · 10^{-4}. Данные приведены в табл. 28 (рис. 82 и 83).

Риль исследовал вопрос об уставании цинксульфидных люминофоров. Им было обнаружено спонтанное (самопроизвольное) старение люминофоров, сохранявшихся в полной темноте, без возбуждения α-лучами. Образцы, изготовленные много лет назад, показали, что все пробы с течением времени показывают ослабление чув-

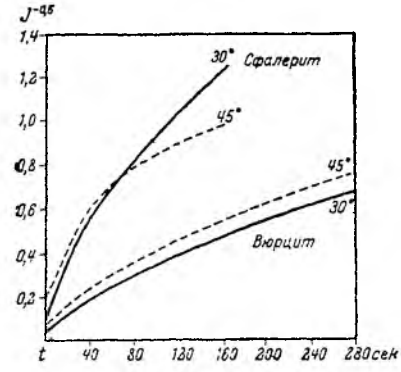


Рис. 82. Зависимость процессов затухания сфалеритной и вюрцитной модификации ZnS · Cu от температуры среды по Байлеру.

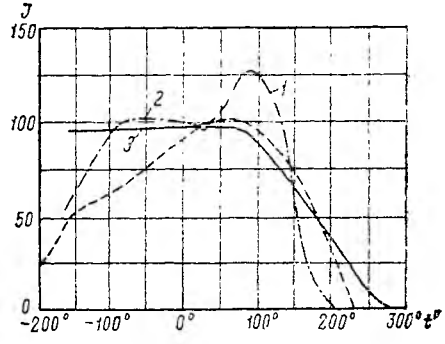


Рис. 83. Зависимость интенсивности свечения ZnS-люминофоров от температуры среды по Гюнцу:

1—$Zn_{99}Cd_1 \cdot S_{100}Cu$, *2*—ZnS · Cu, *3* — ZnS · Mn.

ствительности к α-лучам. При этом данное явление имеет место лишь по отношению к фосфоресценции, флуоресценция же не изменяется. Объяснения этому находят в том, что центры фосфоресценции являются не стабильными системами, что подтверждается повышением чувствительности к α-лучам у тех ZnS-люминофоров, какие были наи-

более быстро охлаждены после процесса прокаливания. Чем скорее был проведен процесс охлаждения, тем сильнее выражена фосфоресценция [343].

Таблица 28

Зависимость характеристик ZnS·Cu-люминофора от условий изготовления по Байлеру

Температура прокаливания, °С	Время, час.	Кристаллизация, μ	Флуоресценция в относительных единицах	α-радиолюминесценция в относительных единицах	Интенсивность, I_0	Константы скорости		
						$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_3 \cdot 10^5$
950	1	4,96	17,54	25,9	34,3	21,32	11,88	5,63
—	2	5,78	18,06	25,6	49,8	23,41	7,92	4,87
—	3	7,20	17,56	26,8	87,0	17,42	6,12	2,60
1060	1	6,04	16,88	24,9	74,4	3,11	1,68	0,77
—	2	8,72	16,59	11,7	207,5	1,08	0,54	0,31

§ 5. Свойства отдельных люминофоров

Свойства простых ZnS-люминофоров, состоящих только из активатора и растворителя, даны в табл. 29, составленной по ряду литературных источников.

По поводу отдельных люминофоров этой группы можно отметить следующее:

ZnS · Mn — действующая концентрация активатора достаточно велика. Еще 0,00003 Mn совершенно недеятельно. Интенсивность мгновенного процесса стоит в зависимости от температуры прокаливания и концентрации. Так например, оптимум при 750°—0,002 Mn, а при 1300°—0,02 Mn.

При дальнейшем повышении концентрации активатора мгновенный процесс падает и уже при 0,07 Mn практически отсутствует. Длительный процесс возрастает в интенсивности до 0,002 Mn, после этого идет постепенное спадение, хотя еще при 2% и 7% Mn свечение заметно (изоморфизм ZnS и MnS). При мгновенном процессе начинает выступать яркая голубая *m*-полоса фосфоресценции (ZnS чистый?). По Гюнцу Mn дает три полосы: γ — красную, α — оранжевую и β — голубую. Температура 1200° благоприятна для флуоресценции катодолюминофоров.

Продолжительность прокаливания оказывает благоприятное влияние. При 12 мин. эффект такой же, как при 25, но при 50 мин. получаются очень яркие и длительно светящие фосфоры. При 30—50 мин. и 750° образование мгновенных центров незначительно. Оптимум образования α-полосы лежит при 1100°.

Как плавни лучше всего действуют хлориды, причем KCl лучше NaCl. Хороши также смеси хлоридов с солями щелочноземельных металлов. Световспышка интенсивна и длительна (рис. 84).

Таблица 29

Характеристики цинксульфидных люминофоров

Активатор	Индекс полосы	Характер полосы	Возбуждение, mμ					Излучение, °С			
			d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	λ_{max} mμ	нижнее мгновенное состояние	оптимальная температура длительного процесса	верхнее мгновенное состояние
Mn	α	Главная	(450)	420	360	300	(255)	**577 580**	<−170	−170+100	+190
	β	Холодная	—	370	—	—	—	460	—	−180 30	+20
	γ	Холодная	—	—	365	—	—	615	−100	−30	+50
Co	α	Горячая	—	—	—	—	—	565	—	—	—
Cu	α	Главная	d_1=430	d_2=360	d_3=300	d_4=260	d_5=255	520 (515)	−170	−80+130	+210
	β	Холодная	—	365	270	—	—	437	−170	−60	+20
	γ	—	—	470	380	—	—	570 (560)	—	−100+130	+200
	δ	Холодная	—	425	370	—	—	600	−170	−100	+20
Ag	α	Главная	—	(400)	(320)	—	—	**523−525**	−170	−70	>+20
	β	Холодная	—	350	—	—	—	**430**	<−170	−120	−30
	γ	Горячая	—	420	—	—	—	570	—	−50	—
Pb(?)	α (Cu?)	Главная	—	—	340	—	—	500	−130	низкая температура	20
	β (ZnS)	Холодная	—	330	—	—	—	455	—	−120−20	—
	γ (Mn?)	Горячая	—	400	—	—	—	585	—	—	—
Bi(?)	α (ZnS)	Холодная	—	397	330	—	—	455	−160	−125−40	−40
	β (Cu?)	—	—	—	(315)	—	—	505	−180	−80+20	>+20
	γ (Mn?)	Главная	—	(400)	330	(290)	—	620	−80	−60+20	>+20
U	α	Главная	—	—	(380)	(335)	—	580	—	−80	—
	β	Холодная	—	—	—	—	—	голубой	—	−180	—
Sm	α_a	Главная	—	—	—	—	—	**655**	—	—	—
	α_b							571			
	α_c										

Примечание. Жирным шрифтом отмечены наиболее интенсивные полосы, в скобках — недостаточно точно установленные.

ZnS · Co дает яркую желтую катодолюминесценцию с $\lambda =$ $= 565$ mμ по Томашеку [429]. По наблюдениям Ротшильда [355], $\lambda = 560$ mμ.

ZnS · Ni ведет себя аналогично предыдущему люминофору. При концентрации 0,00001 Ni : 1,0 ZnS уже замечается яркая собственная окраска. Оба активатора примечательны тем, что введенные в ничтожных количествах ($\sim$0,000005 : 1,0 ZnS) гасят послесвечение.

ZnS · Cu. Для мгновенного процесса оптимум при 0,0002 Cu. Изменение концентрации в 500 раз и температуры прокаливания в пределах 750—900° не оказывают влияния на изменение свечения. Мгновенный процесс с повышением температуры прокалки спадает и выше 1100° практически не замечается. Для длительного процесса температура 750° еще недостаточна, оптимум 950—1000°, при более высокой температуре начинает преобладать β-полоса, явно доминирующая выше 1100°, и, наконец, при температурах возгонки появляется и γ-полоса. Ротшильд [355] нашел при $2{,}10^{-5}$ Cu : 1,0 ZnS только одну α-полосу с λ=527 mμ.

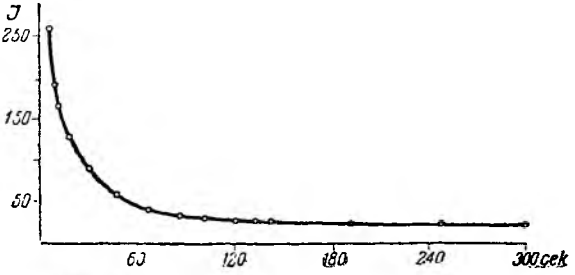


Рис. 84. Затухание ZnS · Mn по Шмидту.

Продолжительное прокаливание увеличивает, как обычно, длительность свечения. Уже достаточно 30 мин. для явственного положительного эффекта. При низких же содержаниях активатора свечение получается даже при 4 мин. нагревания до 750°.

По Гюнцу β-полоса вообще характерна для низких температур и имеет верхнее мгновенное состояние для мгновенного процесса при 100°, для длительного процесса — при обычной температуре, в то время как для α верхнее мгновенное состояние мгновенного процесса — при 225°. Также имеет место разница и для вюрцитной и сфалеритной модификаций. Замечается также и изменение распределения верхней границы возбуждения в зависимости от температуры. Так, при ZnS · Cuα для $\lambda = 533$ mμ:

212°	520—510 mμ
164°	540—530 »
70°	510—500 »
8°	505—495 »
—180°	475—465 »

Нижнее мгновенное состояние при —195° еще не было достигнуто [227].

Наилучшими плавнями являются хлориды и MgF_2, CaF_2. Особенно хороша комбинация $CaF_2(MgF_2)$ + NaCl(KCl) в количествах от 0,01 *г* до 0,02 *г* на 1,0 *г* ZnS. По Гюнцу отсутствие ZnO очень благоприятствует образованию β-полосы. Принужденное затухание

протекает, как и при ZnS · Mn, достаточно интенсивно. Стрэнг [488р] указывает, что ZnS · Cu имеет два мгновенных процесса с экспоненциальным законом затухания и один длительный с гиперболическим.

ZnS · Ag дает яркий, голубой свет мгновенного процесса, особенно интенсивный при низких температурах или возбуждении катодными лучами. Поэтому более вероятно, что здесь имеет место ультрафиолетовый процесс. Томашек [429] нашел три полосы: α с $\lambda = 525$ mμ, β с $\lambda = 430$ mμ, γ с $\lambda = 570$ mμ. Ротшильд [355] указывает, что полосе α отвечает ZnS· Cu, а γ — ZnS·Mn. Им была обнаружена лишь голубая β-полоса с $\lambda = 460$ mμ, максимум которой почти совпадает с максимумом для чистого ZnS. Но разница выявляется при наблюдении глазом люминесценция ZnS · Ag фиолетовая и более интенсивная, чем для чистого ZnS, т. е. распределение энергии в обоих случаях разное. Содержание активатора $3 \cdot 10^{-5}$ Ag : 1,0 ZnS в виде $AgNO_3$.

ZnS · Cd дает желтовато-зеленое свечение. Сомнителен.

ZnS · Pb дает только мгновенный процесс при низких температурах, свечение желтое. При комнатной температуре длительный процесс интенсивности 1—2; беловато-голубоватое с зеленым оттенком свечение. По данным Риля [344] свечение вызывается не Pb, а самим ZnS + ZnS · Cu.

ZnS · Bi в обычных условиях дает слабое, красноватое свечение, но сильную красную флуоресценцию, при низких температурах — синюю. По данным Риля [208] свечение вызывается не Bi, а самим ZnS (+ ZnS · Cu + ZnS · Mn).

ZnS · U имеет слабое зеленовато-желтое свечение и мгновенный процесс.

ZnS · Sm. Лучше всего спектр выступает при возбуждении ультрафиолетовыми лучами, от катодных же лучей видны только главные линии.

ZnS · Au — слабое голубовато-белое свечение [20].

Рецептуру ZnS-люминофоров для научных целей см. табл. 30.

§ 6. Люминесценция чистого сульфида цинка

Сравнительно недавно было обнаружено, что абсолютно чистый ZnS способен, повидимому, к самостоятельной люминесценции. Впервые на это обратил внимание Шлееде [372], указывая, что чистый ZnS без активаторов обладает яркой голубой люминесценцией, усиливающейся для наиболее чистых препаратов. Люминесценция присуща лишь кристаллическому состоянию и отвечает смешанной структуре сфалерит — вюрцит. Максимум люминесценции наступает, когда обе модификации находятся в равных количественных соотношениях. По Ротшильду [355] такой люминофор получается прокаливанием в течение 1 часа при температуре 750° 10 *г* специально очищенного ZnS с 2% NaCl + 5% S. Как известно,

Таблица 30

Цинксульфидные люминофоры для научных целей
(по Томашеку [272, 274, 465])

№ рецепта	Активатор	Цвет свечения	Интенсивность	Преобладающая полоса излучения	Концентрация *г* на 1,0 *г* ZnS	Плавни *мг*	Температура °С	Время прокаливания, мин.
174	Mn	Оранжевый	8	α	0,002000	CaF_2—50; KCl—50	1200—1300	30
175	—	Желто-красный	—	γ	0,000500	CaF_2—50; KCl—50	750	30
176	—	Желто-красный	—	γ	0,001000	CaF_2—50; KCl—50	900	15
177	—	Оранжевый	—	α	0,002000	CaF_2—50; KCl—50	900	50
178	Cu	Зеленый	8	α	0,000100	NaCl—50; MgF_2—50	1000	100
179	—		—	β, мгновенный процесс	0,000200	NaCl—50; MgF_2—50	750	10
180	Ag	Фиолетовый (голубой)	—	β+α	0,000200	CaF_2—50; KCl—50	900	10
181	Pb(?)	Зеленый	—	β+α, мгновенный процесс	0,000200	K_2SO_4—50	900	15
182	—	Оранжевый	—	γ+α, мгновенный процесс	0,000500	MgF_2—50	900	25
183	Bi(?)	Пурпурный	—	γ+α, мгновенный процесс	0,004000	Na_2SO_4 - 50; CaF_2—50	900	30
184	—	Пурпурный	—	γ+α, мгновенный процесс	0,004000	Li_3PO_4—50	900	15
185	U	Желтый	—	α, мгновенный процесс	0,001000	NaCl—50; MgF_2—50	1000	—
186	Cu	Сине-зеленый	4	α+β	0,000020	Na_2SO_4—10	1000 - 1300	30
187	Sm	Желтый	—	α	0,010000	NaCl—50; NaF—30	1200	30
188	Cu	Зеленый по Гюнцу	—	α	0,000070	NaCl - 2; Na_2SO_4 20; KCl—30	—	—

образование вюрцита начинается уже с 700°, и с повышением температуры количество его увеличивается. Выше 1000° получается чистый вюрцит, так как точка перехода обеих модификаций лежит при 1024°. В этом температурном интервале (700—1000°) получающийся ZnS имеет интенсивную яркоголубую флуоресценцию и незначительное послесвечение. Выше 1000° флуоресценция почти исчезает и остается лишь слабое сине-фиолетовое свечение [4]. Риль [344] доказывает, что чистый ZnS обладает не только голубой флуоресценцией, но и фосфоресценцией порядка нескольких минут. Спектры в обоих случаях представляют одинаковую широкую полосу λ=430—530 mμ с максимумом λ = = 460 mμ. (По Ротшильду [355] λ_{max} =466 mμ). Вообще голубая полоса ZnS широка и простирается почти на весь видимый спектр. Возбуждение происходит от всех известных агентов — света, катодных, рентгеновых и α-лучей, без изменения расположения максимума. Область возбуждения по Рилю отвечает области абсорбции самого ZnS, которая лежит в ультрафиолете, имея максимум λ_{max} = = 365 mμ. Поэтому при облучении светом данной длины волны получается очень хорошая световая отдача, порядка 50%. В некоторых случаях возбуждения этот выход повышается почти до 100%.

Наблюдающийся процесс, повидимому, аналогичен ультрафиолетовому и, следовательно, не зависит от температуры среды. Имеющийся одновременно длительный процесс, зависящий от температуры, слабо выражен. Поэтому в случае присутствия незначительных следов меди (~0,0000001 Cu : 1,0 ZnS) наряду с голубым собственным свечением ZnS явственно выступает зеленое свечение длительного процесса от ZnS · Cu, но цвет свечения остается в сумме голубым. Чем сильнее возбуждение, тем ярче послесвечение и тем больше крутизна спадания кривой затухания. Однако для ультрафиолетового процесса не найдено никакого коэфициента затухания, характеризовавшего бы препарат.

Риль объясняет механизм люминесценции чистого ZnS следующим образом.

При возбуждении α-лучами 80% энергии переходит в свет. Это отвечает излучению $2{,}5 \cdot 10^6$ квантов на каждую частицу. Если принять, что энергию воспринимают лишь Cu-атомы (в случае ZnS · Cu), тогда каждая α-частица возбуждает $2{,}5 \cdot 10^6$ атомов меди. Считая радиус действия одной α-частицы равным около 30μ и зная число атомов Cu в данном объеме ZnS, Риль получил, что каждая α-частица должна в веществе люминофора пробить «туннель» диаметром около 0,8μ. Фактическое же содержание атомов активатора Cu в данном объеме во много раз меньше, чем должно было бы быть по вышеприведенному расчету. Поэтому Риль считает, что α-частицы возбуждают не каждый Cu-атом, а Zn- и S-атомы, т. е. молекулу ZnS. А раз это так, то получается понятным, во-первых, наличие голубых полос при свечении ZnS, активированного другими металлами, и во-вторых, совпадение области возбуждения с областью абсорбции самого ZnS.

Этим рассуждениям можно противопоставить следующее. Если принять, что люминесценция чистого ZnS вызывается какой-то еще не открытой примесью, то ее количество не должно превышать 0,000001%. Порядок же этой величины таков, что открытие ее лежит на границе чувствительности имеющихся в нашем распоряжении методов, даже спектрального анализа. Наличие же ультрафиолетового процесса говорит за то, что такая возможная примесь должна быть по структуре изоморфна ZnS. Между тем, например, известно, что количества меди, содержащиеся в обычной дестиллированной воде, способны вызвать свечение [251]. Возможно, что активаторами являются неотделимые от цинка (в таких низких концентрациях) спутники его — галлий, индий, германий и даже таллий (теория Богоявленского). В связи с этим особое значение приобретает факт, указываемый Рилем: вследствие трудности получения требуемой чистоты, при малых масштабах работы получаются неудовлетворительные результаты. И только при работе в больших количествах (в промышленных масштабах) возможна очистка. Возможно, что в этих случаях происходит необходимое накопление спутников цинка. Рандалл [488, а, р] указывает, что так как чистый ZnS получается при помощи NaCl как плавня, то его нельзя считать абсолютно чистым, тем более что даже долгой промывкой не удаляются примеси солей натрия, что может быть доказано спектроскопически. Им был получен чистый ZnS, не люминесцировавший при комнатной температуре под резким фокусом ультрафиолетовых лучей, в то же время при низких температурах люминесценция наблюдалась. Рандалл вообще считает, что нет убедительных доказательств автоактивации чистого ZnS. Осаждение ZnS, свободного от кислорода, исключительно трудно, если не невозможно. Роль же NaCl, видимо, значительно сложнее, так как осажденный, но нелюминесцирующий ZnS тем не менее показывает кристаллическое строение по резким линиям рентгенограмм. Для избежания же влияния кислорода следует поставить синтез ZnS из чистого цинка и чистой серы в высоком вакууме.

Юльс [488, ж] сообщает, что чистый, нелюминесцирующий ZnS, нагревавшийся в струе водорода 2 часа, дал флуоресцирующий и фосфоресцирующий люминофор. В то же время нагревание в азоте дало лишь следы свечения.

Вопрос о природе свечения чистого ZnS является весьма интересным и важным для понимания сущности процессов люминесценции твердых веществ. Однако пока еще его нельзя считать однозначно решенным.

Люминесценция чистого ZnS уже нашла себе практическое применение [1]. По одному из патентов [2] ZnS получается получасовым прокаливанием при 700°.

---

[1] Герм. пат. 640929 (1937); англ. пат. 460479 (1937); ам. пат. 2056545 (1936).
[2] Франц. пат. 808700 (1937).

§ 7. Люминофоры с сульфидами кадмия и марганца

Аналогично чистому ZnS свечение безактиваторного CdS и смешанных ZnCdS-люминофоров по своей длительности отвечает флуоресценции (или, правильнее, фосфоресценции малой длительности). С увеличением содержания CdS цвет флуоресценции сдвигается от голубого к желто-красному. Так как CdS существует лишь в стабильной форме вюрцита, то при содержании 30—50% CdS начинает преобладать вюрцитная модификация и свечение ухудшается. Особый интерес представляет люминофор $Zn_{90}Cd_{10}S_{100}$, обладающий очень быстрым затуханием и беловато-зеленым свечением, что используется для рентгеновских и телевизорных экранов, так как смешанные люминофоры с CdS подобно чистому ZnS легко возбуждаются с хорошим выходом от разнообразных излучений.

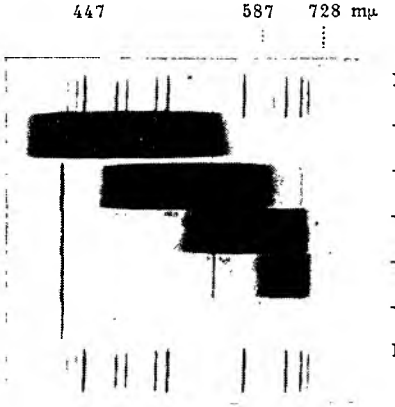


Рис. 85. Спектры излучения чистых ZnS- и ZnCdS-люминофоров по Ротшильду.

Условия прокаливания те же, что и при ZnS. Ротшильд [355], прокаливая чистый CdS с 2% NaCl, получил чистый CdS-люминофор, светивший при облучении ультрафиолетом слабым темнокрасным светом. Если препарат во время возбуждения охладить жидким воздухом, то вместо красной полосы появляется интенсивная зеленая с $\lambda_{max} = 517$ mμ. Это явление наблюдается и при «чистых» смешанных ZnCdS-люминофорах, причем тем сильнее, чем выше процент CdS (рис. 85).

Так как введение CdS сильно сдвигает цвет свечения в сторону длинных волн, это служит наилучшим способом для получения на основе ZnS желтых и красных люминофоров [1], которые иными методами или получаются с большими затруднениями, или (красные) практически недостижимы; изменение цвета происходит довольно плавно.

Сульфид кадмия получается обычным путем, осаждением раствора сероводородом. Так как при этом возможно получение осадков, не вполне соответствующих формуле CdS, а заключающих в себе остаток аниона взятой кадмиевой соли, то лучше брать для осаждения нитрат или сульфат кадмия и производить его в присутствии ацетата аммония. Последнее необходимо особенно при применении

[1] Франц. пат. 548338 (1922); 25770 доб. 1923; 582407 (1924); англ. пат. 181333 (1922).

нитрата, ибо выделяющаяся в процессе реакции (от частичного окисления H_2S азотной кислотой) сера загрязняет CdS. Осаждение лучше всего производить при нагревании. CdS как вторичный растворитель может осаждаться совместно с ZnS в слабощелочной среде, для чего в приложении приводится вспомогательная таблица для получения около 100 *г* смешанного основания.

Сам сульфид кадмия существует в двух модификациях гексагональной системы: α-желтая и β-красная. α-модификация менее устойчива и при растирании переходит в β-форму. Наоборот, в присутствии цинка и серной кислоты β-модификация переходит в α. Точка кипения CdS (980°) гораздо ниже, чем у ZnS.

По Камму CdS получается лучше всего осаждением в уксуснокислой среде, причем выпадает желтая модификация, тогда как в аммиачной среде происходит выпадение красной модификации, менее пригодной для получения люминофоров [251].

Только желтая модификация α может давать самостоятельно очень слабые люминофоры при активации медью (около 10^{-3}Cu), с красноватой фосфоресценцией. В смешанных же ZnCdS-люминофорах CdS входит в виде β-модификации. По условиям изготовления ZnCdS-люминофоры не отличаются от ZnS, но ввиду летучести CdS не следует температуру повышать выше 950°. Интенсивность свечения различных люминофоров этой группы представлена в табл. 31 [227].

Таблица 31

Свечение цинк-кадмий-сульфидных люминофоров по Гюнцу

Люминофор	Цвет свечения	Излучение α-полосы с λ_{max}, mμ	Возбуждение d_1, mμ	Верхнее мгновенное состояние, °C	
				мгновенный процесс	длительный процесс
ZnS·Cu	Зеленый	520 (535)	535—333	350	270
$Zn_{88}Cd_{12}S_{100}$·Cu	Лимонно-желтый	570 (555)	555—350	320	260
$Zn_{80}Cd_{20}S_{100}$·Cu	Оранжевый	585 (590)	590—365	300	250
$Zn_{75}Cd_{25}S_{100}$·Cu	Красный	600 (622)	620—375	300	275

В самое последнее время система ZnS + CdS при активации Cu и Ag была тщательно изучена Каммом. Сульфид кадмия вводился в переменных количествах, возбуждение производилось ультрафиолетом и катодными лучами. Активаторы вводились в концентрациях: 0,00001 Cu : 1,0 ZnCdS и 0,0002 Cu : 1,0 ZnCdS; 0,000005 Ag : 1,0 ZnCdS. Данные приведены в табл. 32 и на рис. 86. В качестве плавня употреблялся KCl.

Из таблицы видно, что по достижении 40—50% CdS в составе люминофора свечение из длительного процесса переходит в мгновенный. Для препаратов такого рода характерна также большая интенсивность при увеличении количества Cu. Эти свойства были более подробно изучены Каммом на люминофоре $Zn_{70}Cd_{30}S_{100}Cu$ с разным содержанием Cu (табл. 33). То же самое замечается и для $Zn_{40}Cd_{60}S_{100}Cu$.

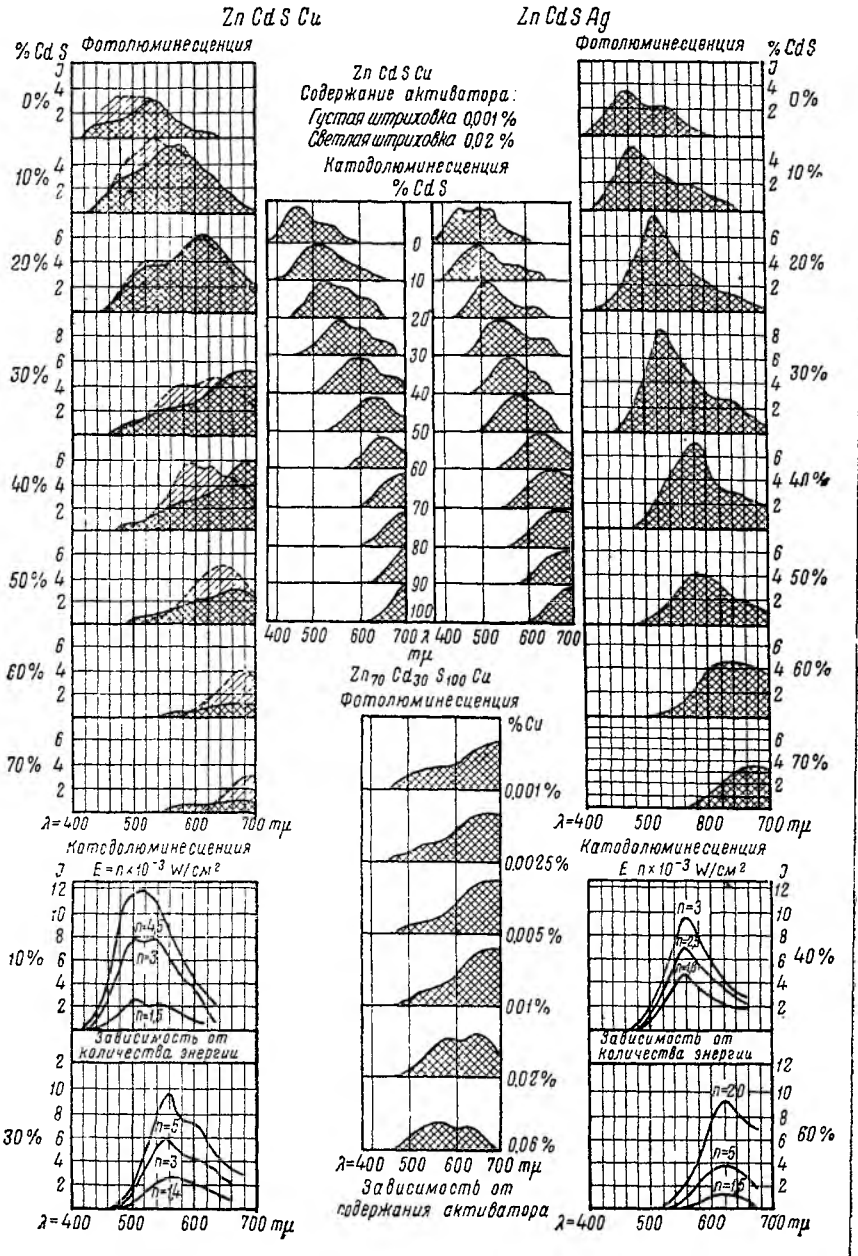


Рис. 86. Спектральные характеристики ZnCdS-люминофоров по Камму.

Таблица 32

Свойства ZnCdS·Cu- и ZnCdS·Ag-люминофоров по Камму

CdS, %	ZnCdS·Cu-люминофор						ZnCdS·Ag-люминофор		
	Cu=0,0001			Cu=0,0002			Ag=0,000005		
	Цвет свечения	Интенсивность I	Время свечения	Цвет свечения	Интенсивность I	Время свечения	Цвет свечения	Интенсивность I	Время свечения
0	Сине-зеленый	8	1 час	Голубой	8	1 час	Голубой	8	1 час
10	Светложелтый	8	1 час	Желто-зеленый	8	1 мин.	Светлоголубой	8	1 мин.
20	Желтый	8	1 мин.	Светложелтый	8	30 сек.	Зелено-желтый	8	1 мин.
30	Темножелтый	6—8	12 сек.	Желтый	8	0	Ярко-желтый	8	15 сек.
40	Коричнево-желтый	6	0	Красно-желтый	8	0	Желтый	8	0
50	Коричневый	6	0	»	8	0	Темножелтый	8	0
60	Коричневый	4	0	Красный	6—8	0	Коричнево-желтый	8	
70	Красно-коричневый	4	0	»	6—8	0	Красно-коричневый	6—8	0
80	»	4	0	Темнокрасный	6	0	Красный	6	0
90	Слабокрасный	2	0	»	4	0	Темнокрасный	4	0
100	»	2	0	»	2—4	0	»	2	0

Таблица 33

Зависимость свечения $Zn_{70}Cd_{30}S_{100}$·Cu от содержания активатора по Камму

Cu, %	Цвет свечения	Интенсивность I	Время свечения	Cu, %	Цвет свечения	Интенсивность I	Время свечения
0.0010	Желтый	8	1 мин.	0,0200	Желтый	8	1 сек.
0,0025	Коричнево-желтый	6—8	1 »	0,0600	Зелено-желтый	8	0
0,0050	Красно-желтый	6	1 »	0,0400[1]	Зеленый	8	0
0,0100	Коричнево-желтый	6—8	1 сек.				

[1] Последний люминофор без плавня.

Изменение свечения ZnSAg [от добавления CdS, как сообщает Ротшильд [355] было впервые наблюдаемо Шлееде и Кернером. Ротшильд указывает, что следует обращать особое внимание на получение гомогенного продукта, так как часто образуются отдельные частички ZnS·Ag. Для этого он рекомендует следующий метод смешения: в фарфоровой чашке приготовляется раствор плавня (NaCl) и туда же добавляется раствор активатора ($AgNO_3$); выпавший AgCl растворяется в небольшом количестве аммиака. С этим раствором смешивают CdS и затем добавляют ZnS, после чего всю смесь хорошо размешивают до получения гомогенной пасты. При 10% CdS и низкой температуре прокаливания еще сохраняется смешанная вюрцитно-сфалеритная структура, но в случае большего содержания CdS, даже при низкой температуре, преобладает структура вюрцита. Максимум полос ZnCdS · Ag-люминофоров лежат вблизи максимумов ZnCdS-люминофоров без активаторов. При этом коротковолновая часть полосы у Ag-люминофоров сильнее выражена и с большей интенсивностью, чем у безактиваторных люминофоров (аналогично ZnS · Ag). При охлаждении жидким воздухом ZnCdS · Ag-люминофоры сдвигают свечение в сторону коротких волн. Расположение максимумов по Ротшильду см. табл. 34 (рис. 87—89).

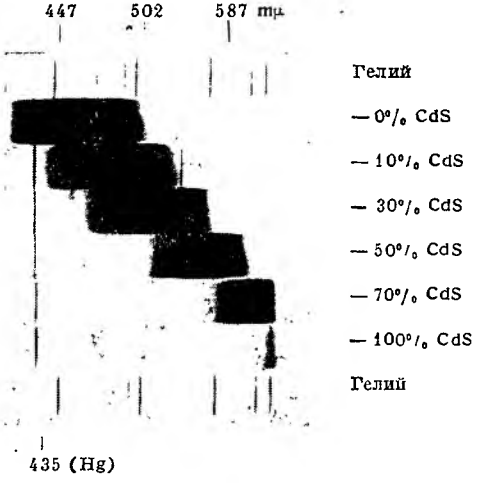


Рис. 87. Спектры излучения ZnS · Ag- и ZnCdS · Ag-люминофоров по Ротшильду.

Таблица 34

Расположение максимумов излучения ZnCdS·Ag- и Cu- люминофоров по Ротшильду

Состав в весовых процентах		Состав в молярных процентах		λ_{max}, mμ	
ZnS	CdS	ZnS	CdS	$Zn_mCd_nS·Ag$	$Zn_mCd_nS·Cu$
100	0	100	0	460	523
90	10	93	7	474	544
80	20	85,4	14,6	492	579
70	30	77,5	22,5	514	—
60	40	68	32	541	—
50	50	59,7	40,3	563	—
40	60	50	50	600	—
30	70	38,9	61,1	630	—
25	75	33,1	66,9	655	—

Из прочих активаторов в самое последнее время Р. М. Бутовской и Т. Е. Гетьман были изучены церий и марганец. Для церия 10% CdS дает травянистозеленое свечение, 15% — лимонно-желтое, 20% — оранжево-желтое, 25% — оранжево-красное. Люминофоры с 30, 35, 50 и 60% CdS показывают оранжево-красную термолюминесценцию. Начиная с 25%, фосфоресценция и термолюминесценция спадают по интенсивности, будучи еле заметными при 60% CdS. Для марганца до 20% CdS свечение оранжево-желтое, выше — оранжево-красное, но еще при 35% интенсивность свечения составляет 5—6 по шкале Ленарда. При 40% еще достаточно яркая термолюминесценция (4—5), при 50% — очень слабая.

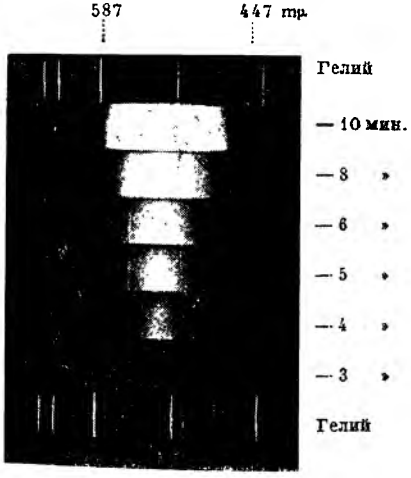


Рис. 88. Определение максимума полосы $Zn_{70}Cd_{30}S_{100}$ · Ag путем изменения времени экспозиции по Ротшильду.

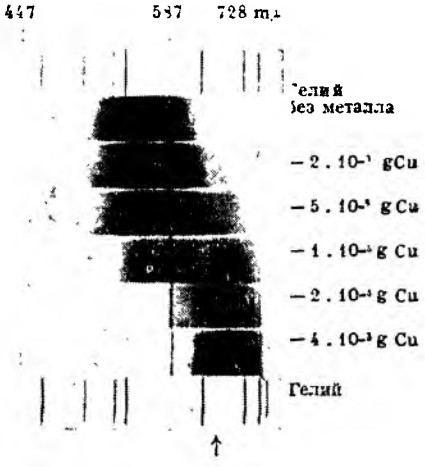


Рис. 89. Изменение спектра излучения $Zn_{70}Cd_{30}S_{100}$ · Cu в зависимости от содержания активатора по Ротшильду.

По Ротшильду интенсивность Mn-полосы в ZnCdS с увеличением количества CdS выше 10% сильно падает без изменения положения ее.

По Левшину и Фридману введение CdS изменяет константу затухания α, причем минимум лежит при 5—15%, что отвечает наиболее длительному свечению, более длительному, чем у чистых ZnS · Cu-люминофоров.

Воллвебер [4 5] изучал затухание катодолюминесценции $Zn_{70}Cd_{30}S_{100}$ · Cu. Он приводит следующие цифры времени высвечивания 50%-ной светосуммы в зависимости от содержания активатора:

Cu	время t, сек.
0,00001	1,27
0,000025	1,91
0,00005	3,76
0,0001	1,07
0,0002	0,00312
0,0006	0,0002

Соотношение между ZnS и CdS (Cu = 0,0002) также влияет на эту величину. Заметна разница для старых и свежеприготовленных люминофоров. Окисленные дают уменшение времени фосфоресценции (50% светосуммы):

ZnS %	Время t для свежих люминофоров	Время t для старых люминофоров
100	0,0631	0,0002
90	0,1	0,00066
80	0,251	0,04
70	0,995	0,00312
60	0,40	0,0011
50	0,245	0,0021
40		0,0115

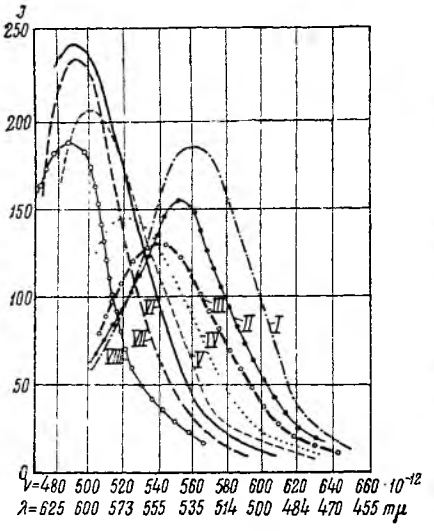


Рис. 90. Спектры ZnCdS · Cu-фосфоров по Левшину и Фридману.
Технические фосфоры:

I — ZnS · Cu, *II* — $Zn_{98}Cd_2S_{100}$ · Cu, *III* — $Zn_{95}Cd_5S_{100}$Cu, *IV* — $Zn_{90}Cd_{10}S_{100}$ · Cu, *V*—$Zn_{85}Cd_{15}S_{100}$ · Cu, *VI*—$Zn_{80}Cd_{20}S_{10}$ · Cu, *VII*—$Zn_{75}Cd_5S_{105}$ · Cu, *VIII* $Zn_{70}Cd_{30}S_{100}$Cu.

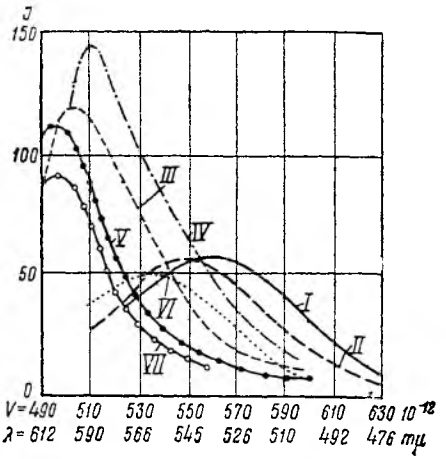
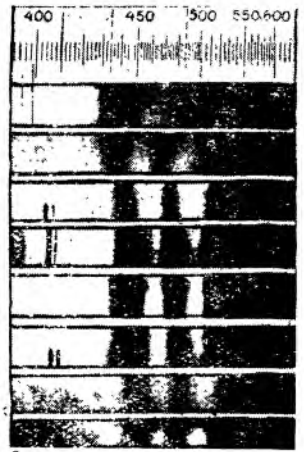


Рис. 91. Спектры ZnCdS · Cu-фосфоров по Левшину и Фридману.
Чистые фосфоры:

I — ZnS · Cu, *II* — $Zn_{98}Cd_2S_{100}$ · Cu, *III* — $Zn_{95}Cd_5S_{100}$ · Cu, *IV* — $Zn_{90}Cd_{100}S_{100}$ · Cu, *V*—$Zn_{80}Cd_{20}S_{100}$ · Cu, *VI*—$Zn_{70}Cd_{30}S_{100}$ · Cu, *VII* — $Zn_{60}Cd_{40}S_{100}$ · Cu.

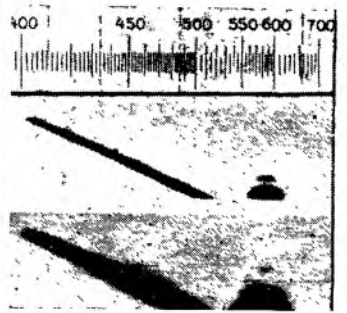
Левшиным и Фридманом [125] было изучено спектральное распределение излучения ZnCdS·Cu-люминофоров, которое приводится параллельно с данными Гюнца [227] в табл. 35. Кривые спектрального распределения этих люминофоров представлены на рис. 90 и 91.

Кроме сульфида цинка способность к изоморфному вступлению в ZnS-решетку следует признать и за сульфидом марганца, кристаллизующимся в правильной системе. Вообще очень многие цинковые соединения изоморфны с марганцевыми и могут давать люминофоры на основе смешанных кристаллов.

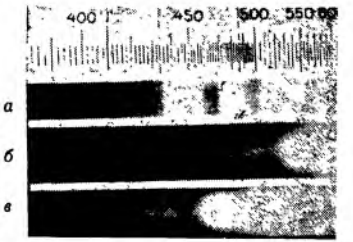


I — абсорбция:
а — чистый MnS, комнатная температура,
б — 40 моль-процентов MnS, комнатная температура,
в — 5 моль-процентов MnS
г — 10 моль-процентов MnS
д — 30 моль-процентов MnS
е — 50 моль-процентов MnS
при —180°
ж — чистый MnS
з — 10 моль-процентный MnS при —253°;

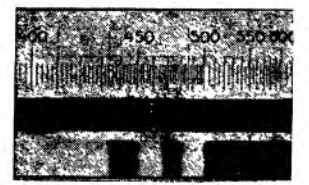
II — эмиссия:
а — 0,1 моль-процента MnS при + 25°,
б — 2,0 моль-процента MnS при + 25°,
в — 0,1 моль-процента MnS
г — 2 моль-процента MnS
д — 10 моль-процентов MnS
е — 30 моль-процентов MnS
ж — 40 моль-процентов MnS
при —180°,
з — 2 моль-процента MnS при —253°,
и — 50 моль-процентов MnS при —253°;



III — абсорбция и эмиссия при методе скрещенных призм;



IV: *а* — абсорбция $Zn_{70}Mn_{30}S_{100}$ при — 180°, и *в* — эмиссия $Zn_{99}Mn_{9}S_{100}$,



V: *а* — эмиссия $Zn_{90}Mn_{10}S_{100}Ag$, *б* — эмиссия $Zn_{70}Mn_{30}S_{100}Ag$, при — 180°

Рис. 92. Спектры абсорбции и эмиссии ZnS · MnS по Крегеру.

Таблица 35

Изменение максимумов спектров фосфоресценции ZrCdS-Cu-люминофоров в зависимости от содержания CdS по Левшину и Фридману

Содержание CdS, %	Чистые люминофоры		Технические люминофоры		Люминофоры Гюнца
	$\nu \cdot 10^{-12}$	λ_{max}, mμ	$\nu \cdot 10^{-12}$	λ_{max}, mμ	$\nu \cdot 10^{-12}$
0	562	535	562	535	566
2	554	540	552	545	—
5	542	555	535	560	—
10	523	575	508	590	—
15	505	595	501	600	—
20	491	610	495	605	—
25	493	608	495	605	517
30	488	615	—	—	—
43	—	—	—	—	500

Изоморфная система ZnS · MnS как люминофор была изучена Крегером [266]. Марганец может давать смешанные кристаллы с ZnS при содержании до 50% молярных процентов. Цвет кристаллов оранжевый. Максимум люминесценции лежит при 2% (молярных) MnS (рис. 92) и имеет $\lambda_{max} = 585$ mμ. Эта же полоса наблюдается и при большем содержании марганца, но тогда люминофор не светит при комнатной температуре, а только при —180° дает красную люминесценцию, что сопровождается появлением новой полосы в 615—630 mμ, сливающейся с вышеназванной; таким образом в жидком водороде полоса имеет протяжение $\lambda\lambda = 570$—640 mμ. Распределение энергии по спектру для $Zn_{98}Mn_2S_{100}$ при разных температурах — см. рис. 93. Абсорбция (области возбуждения): $d_0 = 500$ mμ, $d_1 = 466$ mμ, $d_2 = 430$ mμ, $d_3 = 390$ mμ. ($d_4 < 340$ mμ). За 340 mμ очень сильная абсорбция, непрерывно спадающая до 370 mμ, после чего идет область возбуждения. Излучение $Zn_{60}Mn_{40}S_{100}$ · Ag отвечает Ag. Максимум при 2,2% (молярных) MnS при комнатной температуре изменяется до 6% при температуре жидкого азота. Вообще облучение в первых трех полосах абсорбции дает люминесценцию Mn, для первых двух — флуоресценцию и фосфоресценцию, в области абсорбции Mn — только

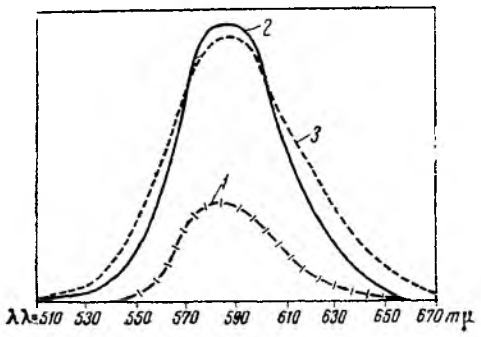


Рис. 93. Спектральное распределение люминесценции $Zn_{98}Mn_2S_{100}$-люминофоров в зависимости от температуры по Крегеру:

1 — —180°, *2* — + 20°, *3* — + 130°.

мгновенный процесс. Есть указания в статье Борриса и Кнолля [155] о том, что люминофоры ZnMnS Cu катодолюминесцируют желтым и оранжевым светом. Карль указывает на получение триболюминесцирующих веществ на основе ZnS с MnS и $ZnSiO_3$. Эти люминофоры нуждаются в более тщательном изучении.

§ 8. Рецептура люминофоров

Мокрые методы. Все практически применимые методы получения фосфоресцирующего ZnS могут быть разделены на две категории — мокрые методы из осажденного ZnS с последующим прокаливанием и сухие («взрывной метод» Кусталя и Преве).

Роде приводит метод получения ZnS в промышленном масштабе. Ввиду значительного практического интереса этого метода он излагается здесь полностью, начиная со способа очистки (№ 189). Чистая окись цинка при размешивании растворяется в химически чистом HCl и после добавления небольшого количества азотной кислоты осторожно насыщается аммиаком. К 30 *л* теплого концентрированного раствора добавляют постепенно при постоянном перемешивании жидкости 0,2 *л* желтого сернистого аммония, дают охладиться, осесть осадку, сифонируют и фильтруют через керамический коллоидный фильтр. Затем осаждают цинк сероводородом под давлением $^1/_2$ *ат*, промывают осадок в нескольких отстойниках водой, сменяемой 4—5 раз в течение 24 час., фильтруют и высушивают. Совершенно сухой, тонко измельченный ZnS в количестве 20,5 *кг* смешивают с 6,8 *кг* высушенной смеси, составленной по следующему рецепту: берут по 5 *кг* NaCl и KCl, 2 *кг* NH_4Cl и 10,5 *кг* серы и смешивают с 1,05 *л* 1%-ного раствора $CuCl_2$, насыщенного аммиаком (при размешивании) и сушат на водяной бане [1].

Активированный сульфид цинка помещают в кварцевые тигли 250 *мм* высоты, 160—180 *мм* верхнего и 90—100 *мм* нижнего диаметра. Их ставят на керамические подкладки и прокаливают в течение $2^1/_2$—3 час. при 1000° в печи специальной конструкции типа угольной печи сопротивления. После прокаливания тигель быстро охлаждают и отбирают плохо светящиеся частицы при освещении кварцевой лампой или дугой. Затем кусочки под водой превращают в тонкую пыль, тщательно отмывают от хлористых соединений и высушивают готовый продукт [340].

Фридлендер [204] описывает промышленный способ изготовления сульфида цинка, несколько отличающийся от метода Роде (№ 190). В кубе емкостью в 100 *л* растворяют в 90 *л* воды 8 *кг* кристаллического сульфата цинка и добавляют 500 *мл* раствора гипохлорита натрия из расчета 1,5% активного хлора, нагревают 1 час до 60—70°, фильтруют, добавляют 1 *л* 10%-ного раствора сульфида натрия (приготовленного из Na_2CO_3 и H_2S) и нагревают до достижения полноты осаждения в течение 1 часа при 60—70°.

---

[1] Роде указывает на непригодность обычных химически чистых продуктов и рекомендует сырье очищать самим. Замечание достойное внимания работников промышленности люминофоров.

Затем подготавливают куб для сероводорода емкостью в 50 *л* и наполняют его 30 *л* 16%-ного раствора сульфида натрия. Выделение сероводорода производят приливанием соляной кислоты, регулируя скорость так, чтобы она соответствовала 300 *л* в 1 час. Промытый сероводород пропускают в стеклянные баллоны с раствором $ZnSO_4$ емкостью каждый по 25 *л*. Через 30 мин. осаждение заканчивается, выливают все в раствор Na_2S и производят пятикратную промывку водой. Перед осаждением цинк активируют прибавлением 0,001%-ного раствора сульфата меди из расчета 400 *мл* на 1 *кг* сульфата цинка. Затем туда же добавляют 5%-ный раствор хлорида бария, или, что лучше, к отмытому ZnS прибавляют $BaCl_2$ и высушивают на водяной бане.

Прокаливание производят в закрытой с одного конца кварцевой трубке длиной 70 *см*, внутренним диаметром 10 *см* и толщиной стенок 2 *мм*. Трубка помещается вертикально в электрическую угольную печь и наполняется 4 *кг* сухой смеси. Сверху насыпают небольшое количество серы и закрывают пробкой. Прокаливание производят при 1150° в течение 1 часа. После охлаждения плавни отмывают водой. Промытый люминофор смешивается с растворимым на 1 *кг* стеклом разведения 1 : 10 из расчета 5 ч. раствора на 1 *кг* люминофора, слегка нагревается некоторое время, просушивается на воздухе, а затем на водяной бане в фарфоровых капсюлях, после чего люминофор готов к практическому использованию.

Прочие же рецептуры [1] технически применяемых люминофоров в основном сводятся либо к активации до осаждения ZnS, либо к активации осажденного ZnS перед прокаливанием. Одно время были очень популярны рецепты Дукка (**№ 191**). Растворяют 20 *г* $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 400 *мл* воды, содержащей 4 *г* KCl и 0,2 *г* $MgCl_2$ или лучше 4 *г* NaCl, слабо подкисляют, добавляют активатор, обрабатывают NH_4OH до растворения, осаждают сероводородом, сушат без промывки и прокаливают. Для зеленого цвета вводится 0,004 $CuCl_2$, для желтого 0,004 MnSO [83].

Мак Дугалл, Стюарт, Райт [286] позже дали такую пропись (**№ 192**): 135,0 *г* $ZnCl_2$ или 285,0 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 1 *л* 1,5%-ного NaCl и активируют 0,001 граммолекулы ванадата аммония в 300 *мл* раствора. Затем ZnS осаждают при помощи 35 *мл* $(NH_4)_2S$ и выливают в равный объем 1,5%-ного раствора NaCl, фильтруют, не промывая сушат и прокаливают 1 час при 750°. Свечение зеленое. По Шмидту осаждение ZnS сероводородом производится из смеси равных частей $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и ацетата натрия [385]. По Андрееву [89] 100,0 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 50,0 *г* CH_3COOK растворяют в 300 *мл* 0,5%-ной CH_3COOH. Разбавляют равным объемом 1,5%-ного NaCl, осаждают сероводородом при 75°, промывают осадок ZnS и сушат при 100°. Сульфид смешивают с активаторами водными растворами плавней и прокаливают. Сначала в течение 1 часа температуру доводят до красного каления, выдерживают 30—

[1] Ряд патентов устарел или сомнителен: герм. пат. 66605 (1892); 163648 (1904); ам. пат. 1718626 (1929) и др.

40 мин. и затем медленно охлаждают. Общее время прокаливания при 800° составляет 70—90 мин. Более принято прокаливать 1,5—2 часа при 650—900°. Как у Шмидта, так и у Андреева активация достигается прибавлением вольфраматов; свечение зеленое (№ 193).

Сводная таблица рецептур представлена ниже (табл. 36) по данным Андреева [83], Гюнца [227], Кучеровского [44], Шмидта [385].

Таблица 36

Рецептура цинк-кадмий-сульфидных люминофоров

№ рецепта	Цвет свечения	Автор	Растворитель, г		Плавни, г								Активатор, мг		
			ZnS	CdS	Сера	NH_4Cl	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CuCl_2$	$MnCl_2$	Na_2WO_4
194	Зеленый	Кучеровский	100	—	14	2,8	7	7	—	—	—	—	15	—	—
195	»	Шмидт	100	—	—	—	—	—	10	10	5	5	—	—	20
196	»	Андреев	100	—	—	—	—	—	1,2	2	—	1,2	—	—	40
197	Желто-зеленый	Гюнц-Кучеровский	100	5	—	—	5	—	—	—	—	—	15	—	—
198	Желтый	»	100	10	—	—	5	—	—	—	—	—	15	—	—
199	Оранжевый	»	100	20	—	—	5	—	—	—	—	—	15	—	—
200		»	100	—	5	—	3	3	—	—	—	—	—	300	—
201	Оранжево-красный	»	100	25	—	—	5	—	—	—	—	—	15	—	—

Для получения долгосветящегося ZnS рекомендуется [1] вводить 2% ZnO.

По одному из последних патентов [2] люминесцирующий ZnS получается самостоятельно, или вместе с CdS, прокаливанием в течение 30 мин. при температуре не ниже 700° и не выше температуры размягчения стекла, так чтобы получить смесь вюрцита и сфалерита. В качестве плавней предложены NaCl, RbCl, $MgCl_2$, H_2BO_3, $Na_2B_4O_7$, $CaCl_2$, $NaPO_4$, TlCl, $ThCl_4$, сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Активаторами служат $CuCl_2$ или следы Ag, Sb, Mn, дающие зеленую, темноголубую, светложелтую или светлооранжевую фосфоресценцию, переходящую при введении CdS в светложелтую, канареечно-желтую или желто-зеленую. По дру-

[1] Голл. пат. 42603 (1938).
[2] Англ. пат. 473715 (1938). Только сфалерит: англ. пат. 493037 (1938).

гому [1], Zn или $Zn(OH)_2$, совместно с серой и активаторами, прокаливаются при 400° в струе H_2 или H_2S.

Взрывной метод. Для получения ZnS по взрывному методу Кусталя и Преве [110, 175, 331] смешивают 1,5 ч. цинковой пыли и 1 ч. серы. Цинковая пыль должна быть тонкодисперсной и содержать возможно меньше окиси и активирующих примесей. Для улучшения свечения и уменьшения скорости реакции вводится 10—25% H_3BO_3.

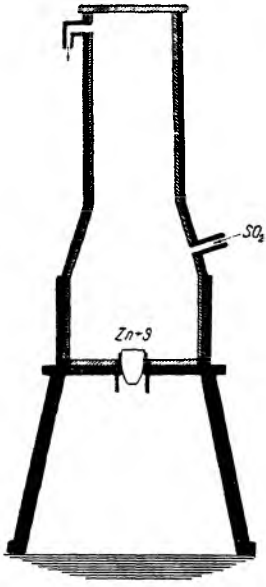


Рис. 94. Аппарат для получения ZnS по взрывному методу.

При получении ZnS по взрывному методу следует принимать меры предосторожности против разбрасывания и потерь, что достигается помещением открытого тигля в железную, выложенную внутри асбестом трубу, в дне которой проделано отверстие для вставления тигля. Труба имеет высоту не менее полуметра и диаметр не менее 15 *см*. Ее следует хорошо наполнять в продолжение опыта каким-нибудь инертным газом, например SO_2, для чего сбоку делается небольшой тубус. Сверху труба прикрывается неплотно кружком из асбеста (рис. 94).

Несколько особняком стоит патент, взятый в СССР Богословским и Савицкой, согласно которому ZnS получается взрывным методом, также по реакции Zn + S, но по способу, несколько отличающемуся от метода Кусталя и Преве как количествами взятых компонентов, так и их комбинацией. Так, соотношение между Zn и S здесь значительно меньшее, чем у Кусталя и Преве, а именно 1,0 Zn : 0,7—1,0 S; затем отсутствует борная кислота, заменен-ная боратом натрия, но зато присутствуют плавни и активаторы. При таких соотношениях компонентов вообще не приходится говорить о взрыве, происходит лишь небольшая вспышка, почему разбрасывание вещества менее вероятно, чем у Кусталя и Преве. Поэтому данный способ может быть назван взрывным лишь с известной натяжкой [2]. Наряду с положительными сторонами этот способ имеет ряд отрицательных. К ним относится прежде всего неуверенность в чистоте и в постоянстве исходных материалов, а потому и в постоянстве качеств полученных люминофоров. Количество примесей иногда бывает настолько большим, что препараты вовсе не светят. Поэтому при практическом применении при каждой новой партии цинковой пыли придется до известной степени менять условия процесса и количества реагентов. Вышеуказанные недостатки могут быть ликви-

[1] Англ. пат. 495776 (1939).
[2] Сов. пат. 11212 (1929).

дированы лишь путем применения специально изготовленной или же очищенной цинковой пыли, но это усложняет процесс получения светящегося ZnS и этим самым уничтожает основные преимущества синтетического способа — его простоту и дешевизну. Технические же неудобства метода в основном заключаются в самом способе проведения реакции. Выхода в разных случаях колеблются, но вообще не превосходят 50% от веса исходных веществ. При этом в большинстве случаев продукт не получается однородным и требует отборки вручную. Затем по данному способу затруднительно получение иных цветов свечения, кроме основных оттенков зеленого и отчасти желтозеленого цвета, так как всякие добавки сильно отзываются на однородности и силе свечения получаемых препаратов. В связи с этим Жировым предложена частичная замена смеси Zn + S готовым очищенным сульфидом цинка. Действительно, введение готового чистого сульфида цинка значительно улучшает качество люминофора и его выход (отсутствует выбрасывание). Реакция производится либо при нагревании тигля с массой на горелке, либо при вставлении в нагретую до 900° электрическую муфельную печь. От применения запалов Жиров воздерживался [110].

Вариант Богословского имеет то преимущество, что при нем можно исключить почти полностью выброс продуктов реакции, т. е. улучшить качество. При этом следует отметить, что при очень хорошей цинковой пыли можно по способу Богословского получать интенсивности свечения, иногда превосходящие препараты Кусталя и Преве (табл. 37).

В качестве вторичных растворителей Жировым [110] испытывались следующие соединения, соответствующим образом очищенные и изготовленные:

а) группа цинка: ZnO, ZnF_2, $ZnSiO_3$, ZnB_4O_7, $Zn_3(PO_4)_2$, $Zn_3(AsO_4)_2$, $ZnMoO_4$, $ZnWO_4$;
б) группа кадмия: CdO, CdS, CdF_2, $CdSiO_3$, CdB_4O_7, $Cd_3(PO_4)_2$, $Cd_3(AsO_4)_2$, $CdMoO_4$, $CdWO_4$;
в) селенид и теллурид цинка;
г) As_2S_3.

Количества вторичных растворителей в основном равны 10%, а в особо интересных случаях поднимались до 25% и даже 50% от веса сульфида.

Что касается спектра излучения, то по цинковой группе сдвиги свечения замечаются: в сторону коротких волн ZnO, у прочих же в сторону длинных волн, особенно у арсената, и отчасти фторида и бората. Наиболее эффективным вторичным растворителем из этой группы является силикат цинка, давший самые яркие из получаемых вообще по данному методу люминофоры. Оптимум содержания лежит для него при 25%, и еще при 40% интенсивность весьма велика. По кадмиевой группе преобладают более сильные сдвиги свечения в сторону длинных волн, особенно для сульфида, окиси, фосфата и арсената. Наиболее эффективными в смысле интенсивности являются борат и фосфат с оптимумом около 25%. Весьма любопытным является также поведение фосфата при высоких концентрациях, где получено

Таблица 37

Рецептура получения цинк-сульфидных люминофоров по взрывному методу [1]

№ рецепта	Цвет свечения	Интенсивность	Автор	Растворители, г			Вторичные растворители, г	Плавни, г	Активатор, г
				Zn	ZnS	S			
202	Зеленый	6	Кусталь, Преве [2]	10	—	5	—	H_3BO_3—1,5	—
203	—	7	Кусталь, Преге	54	—	27	—	H_3BO_3—16; NH_4Cl—20; SiO_2—20; $(NH_4)_2HPO_4$—8	—
204	—	6	Богословский	10	—	7	—	NaCl – 5	—
205	—	6	»	10	—	7	—	$CaCl_2$—2; $BaCl_2$—2; $Na_2B_4O_7$—2	—
206	—	7	Жиров	10	5	5	—	H_3BO_3—1	—
207	—	6	»	10	—	5	ZnF_2—1,5	H_3BO_3—1,5	—
208	—	6	»	10	—	5	ZnO—1,5	H_3BO_3—1,5	—
209	Травянисто-зеленый	8	»	10	—	7	$ZnSiO_3$—4	H_3BO_3—1,5	—
210	—	7	»	10	—	5	CdB_4O_7—4	H_3BO_3—1,5	—
211	Желто-зеленый	6	»	10	—	5	$Cd_3(PO_4)_2$—4	H_3BO_3—1,5	—
212	Лимонно-желтый	5	»	10	—	5	CdS—3	H_3BO_3—1,5	—
213		6	»	10	—	5	As_2S_3—1,5	H_3BO_3—1,5	—
214	Оранжевый	6	»	10	—	5	$Cd_3(PO_4)_2$—7,5	H_3BO_3—1,5	—
215		6	Богословский	10	—	5	—	NaCl –5	$MnSO_4$—2

[1] Кусталь и Преве [175,331], Богословский, сов. пат. 11212), Жиров [110].

[2] Франц. пат. 685768 (1929).

оранжево-желтое свечение, отсутствующее при всех иных вторичных растворителях. Очень интересно также влияние сульфида мышьяка, сильно сдвигающего цвет свечения в сторону длинных волн и при 10% дающего великолепные желтые люминофоры.

В заключение о взрывном методе следует упомянуть, что хотя при нем активаторы и не употребляются, но активатором следует признать медь, всегда присутствующую в цинковой пыли. За это также говорят и физические свойства самих люминофоров.

§ 9. Изготовление светящихся составов постоянного действия

В отношении же изготовления самих светящихся составов постоянного действия [1], т. е. смешения ZnS·Cu с радиоактивными веществами, особо конкретных указаний не имеется. По Богоявленскому [1] максимальным пределом является 0,4 *мг* $RaBr_2$ на 1,0 *г* ZnS·Cu. По Беридту [6] достаточно 0,2 *мг* $RaBr_2$ или 0,13 *мг* $RaThBr_2$. Практически же употребляются концентрации в 5—10 раз меньшие (0,001—0,05 *мг* Ra). Зависимость интенсивности свечения от содержания радиоэлемента достаточно хорошо подчиняется правилу прямой пропорциональности, несколько снижаясь для смешанных составов по сравнению с облучаемыми, а именно:

При содержании 0,2 *мг* Ra на 1,0 *г* ZnS · Cu . . . . $22 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²
» » 0,1 *мг* Ra на 1,0 *г* ZnS · Cu . . . . $11 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²
» » 0,05 *мг* Ra на 1,0 *г* ZnS · Cu . . . . $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²
($4{,}08 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²)
» » 0,025 *мг* Ra на 1,0 ZnS · Cu . . . . . $2{,}75 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²
($2{,}04 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²)
» » 0,01 *мг* Ra на 1,0 *г* ZnS · Cu . . $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²
($0{,}82 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²)
» » 0,005 *мг* Ra на 1,0 *г* ZnS · Cu . . $0{,}55 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²
($0{,}41 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²)
» » 0,002 *мг* Ra на 1,0 *г* ZnS · Cu . . $0{,}22 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²
($0{,}16 \cdot 10^{-6}$ НК/*см*²)

Данные в свечах Гефнера [НК] на 1 *см*², в скобках то же для смешанных составов.

Рулло [21] указывает, что светящиеся составы постоянного действия усиливают свое свечение от дополнительного возбуждения светом. Он приводит следующие данные для трех образцов (в микростильбах) о яркости их по окончании облучения.

Время	10 мин.	20 мин.	40 мин.	60 мин.	120 мин.	200 мин.	300 мин.	15 час.	24 часа
Яркость образца № 1	3,3	1,4	1,05	1,1	1,0	0,9	—	0,8	—
» » № 2	1,1	0,9	0,84	0,8	0,8	0,79	—	0,74	—
» » № 3	1,0	0.85	0,82	0,8	0,8	—	0,8	—	0,79

Смешение производят путем прибавления титрованного раствора радиоактивного вещества к ZnS в фарфоровой чашке. Затем

[1] См. также герм. пат. 300270 (1917); 311500 (1919); 324875 (1920); 354778 (1922); франц. пат. 511631 (1918); 551777 (1923).

жидкость упаривают на водяной бане досуха, сушат при 110—120°, размешивают стеклянной палочкой и просеивают через мелкое сито.

В заключение рецепт (**№ 216**) по патенту Фицджеральда, где употребляется смесь [1]:

ZnS	240,0,
$MsThBr_2$	0,01,
Хинин-сульфат	5,0,
Вода	10 *мл*.

Наилучшая величина частиц ZnS · Cu 0,02 *мм*. Более тонкое и более грубое измельчение неблагоприятны. Светящиеся краски наносятся при помощи наносителей слоем толщиной 0,2 *мм*. При этом яркость обычно убывает вдвое. Вследствие того, что работа со светосоставами постоянного действия ввиду наличия радиоэлементов не безопасна для здоровья рабочих, был предложен специальный аппарат [2].

Глава XI

ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ КАТОДНЫХ И РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ

§ 1. Общие свойства

Вследствие того, что все рентгенолюминофоры всегда хорошо возбуждаются катодными лучами, с описательной точки зрения рационально объединить их в единую группу [20]. Люминофоры, возбуждаемые катодными и рентгеновыми лучами, употребляются для изготовления экранов, применяющихся в рентгенографии и рентгенодиагностике, для осциллографов и телевизоров. Получаемые экраны в основном могут служить либо для визуального наблюдения (*люминофоры визуального наблюдения*), либо для фотографической регистрации (*люминофоры фотографической регистрации*). Рентгеноэкраны визуального наблюдения обычно называются *просвечивающими рентгеноэкранами*, рентгеноэкраны фотографической регистрации — *усиливающими рентгеноэкранами*. Последний термин объясняется тем обстоятельством, что рентгеновские лучи сами по себе производят меньшие почернения фотоматериалов, чем соответствующе подобранный свет рентгенолюминофоров. Поэтому для усиления фотохимического действия выгоднее трансформировать посредством рентгенолюминофоров рентгеновы лучи в видимый или ультрафиолетовый свет.

В зависимости от практических применений к люминофорам, возбуждаемым катодными и рентгеновыми лучами, предъявляются различные требования. Так, для люминофоров визуального наблюдения, употребляемых для просвечивающих рентгеноэкранов, требуется совпадение максимума излучения с максимумом чувствительности человеческого глаза, который, как известно, лежит в желто-

---

[1] Англ. пат. 40277 (1934).

[2] Ам. пат. 1960187 (1934). О методах нанесения см. ам. пат. 1966515 (1934); герм. пат. 345390 (1922).

зеленой части спектра (~555 mμ). Поэтому такие люминофоры светят различными оттенками желтого и зеленого цветов. Затем от люминофоров визуального наблюдения требуется минимальное послесвечение. Что же касается люминофоров фотографической регистрации, то, помимо требования иметь максимум излучения в коротковолновой части спектра (голубой, синий, фиолетовый), дополнительные требования о длительности свечения несколько различаются в зависимости от их назначения.

Для целей телевидения и осциллографирования к люминофорам предъявляется еще ряд специальных требований, а именно:

1) высокая световая отдача люминофоров,
2) белый цвет свечения (для телевизоров), обычно—на смесях,
3) отсутствие длительного послесвечения,
4) возможность долговременного пребывания в высоком вакууме без нарушения последнего,
5) малая утомляемость (уставание),
6) стойкость люминофора при длительной работе (т. е. отсутствие разрушения),
7) наличие электропроводимости,
8) минимальный потенциал возбуждения люминесценции,
9) малая величина частиц и равномерность толщины слоя.

Для регистрации быстропротекающих процессов, для осциллографов, телевизорных передатчиков и преобразователей изображений (Bildwandler) требуется отсутствие послесвечения (менее 10^{-5} сек.). Для телевизорных приемников несколько больше: 10^{-2}—10^{-3} сек. В этом последнем случае более короткое свечение производит мерцание. Пределом же является $^1/_{25}$ сек., при котором изображение начинает размазываться.

Более или менее исследованные катодо- и рентгенолюминофоры могут быть сведены в следующую схему:

Р е н т г е н о л ю м и н о ф о р ы

а) *Рентгенолюминофоры визуального наблюдения* (для просвечивания) желто-зеленые: $UO_2F_24NH_4F$, $Cd_2SiO_4 \cdot Mn$, $ZnS \cdot Cu$, $CdWO_4$; зеленые: $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, $BaPt(CN)_4$, $CdWO_4$.

б) *Рентгенолюминофоры фотографической регистрации* (усиливающие) голубые и фиолетовые: $CaWO_4$, $CaWO_4 \cdot Pb$, $SrWO_4 \cdot Pb$, $ZnS \cdot Ag$, $K_2Pt(CN)_4$, $CaPt(CN)_4$, $SrPt(CN)_4$, CaF_2; ультрафиолетовые: CaF_2.

К а т о д о л ю м и н о ф о р ы

а) *Катодолюминофоры визуального наблюдения*

красные: $Zn_{75}Cd_{25}S_{100} \cdot Cu$, $Mg_2SiO_4 \cdot Mn$;
оранжевые: $Zn_{80}Cd_{20}S_{100}Cu$, $ZnMnS \cdot Cu$, $Mg_2GeO_4 \cdot Mn$, ZnCdS чистый;
желтые: $Zn_{85}Cd_{15}S_{100} \cdot Cu$, $ZnMnS \cdot Cu$, $ZnS \cdot Mn$, ZnCdS чистый;
беловато-желтые: $Zn_{90}\ Cd_{10}S_{100} \cdot Cu$, $ZnS \cdot Mn$, $ZnS \cdot U$;
желто-зеленые: $ZnS \cdot Cu$, $Zn_2GeO_4 \cdot Mn$, $Cd_2SiO_4 \cdot Mn$, $CaMoO_4$, $CdWO_4$;
зеленые: $ZnS \cdot Pb$, $ZnS \cdot Cs$, $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, $ZnSiO_3 \cdot Mn$, $Ca_2SiO_4 \cdot Mn$ (?), $CdWO_4$, $CaS \cdot Cu$;

беловато-зеленые: ZnS · Cu (прокаленный при температуре $t \approx 1200°$), ZnS, ZnS · Cs.

б) *Катодолюминофоры фотографической регистрации*
сине-зеленые: $CdWO_4$;
синие, голубые и фиолетовые: ZnS · Ag, ZnS · CuSn, CaS · Bi, $CaWO_4$, Ca_2SiO_4 · Cu, $MgWO_4$;
беловато-голубые: ZnS · CuSn, (ZnS · Ag), ZnS чистый.

Перкинс и Кауфман [325] разделяют основные люминофоры, применяемые в катодных трубках, на три группы:

К а т о д о л ю м и н о ф о р ы в и з у а л ь н о г о н а б л ю д е н и я. Применяются в основном для телевизорных экранов. Спектр излучения как энергетический, так и визуальный, довольно близок к кривой чувствительности глаза. Типичным представителем является Zn_2SiO_4 · Mn.

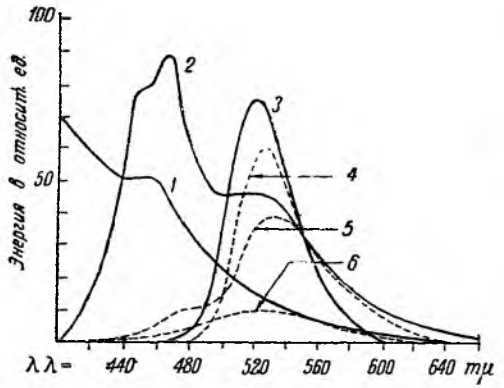


Рис. 95. Энергетические и визуальные спектры типичных люминофоров по Перкинсу и Кауфману: сплошные кривые соответствуют энергетическим спектрам:
1—$CaWO_4$, *2*—ZnS · Cu, *3*—Zn_2SiO_4 · Mn, *4*—Zn_2SiO_4 · Mn, *5* — ZnS · Cu, *6* — $CaWO_4$.

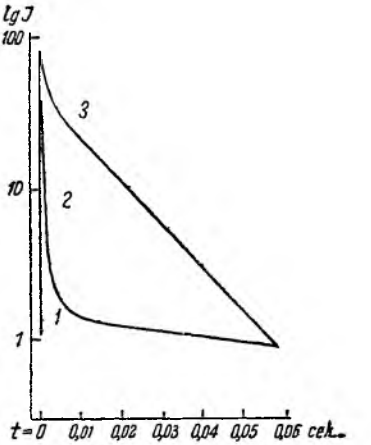


Рис. 96. Кривые затухания типичных катодолюминофоров по Перкинсу и Кауфману:
1 — $CaWO_4$, *2* — ZnCdS · Cu, *3* — Zn_2SiO_4 · Mn.

К а т о д о л ю м и н о ф о р ы ф о т о г р а ф и ч е с к о й р е г и с т р а ц и и. Находят в основном применение для фотографической записи осциллограмм. Имеют максимум энергетического спектра в коротковолновой части. Визуальная видимость незначительна. Примером может служить $CaWO_4$.

К а т о д о л ю м и н о ф о р ы у н и в е р с а л ь н о г о н а з н а ч е н и я. Употребляются чаще всего для осциллографов, позволяя вести как визуальное наблюдение, так и фотографическую регистрацию. Энергетический спектр имеет два максимума: более сильный в коротковолновой части и слабее — в области максимальной видимости. Для визуального — расположение обратное. К числу таких катодолюминофоров относятся ZnCdS-люминофоры.

Кривые спектрального распределения (энергетического и визуального) для типичных люминофоров представлены на рис. 95.

Упомянем, что наиболее употребительные катодолюминофоры для телевизорных экранов ($Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, $ZnS \cdot Cu$, $ZnS \cdot Ag$) имеют яркости свечения: $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ по истечении 0,06 сек. 1% от максимума, для $ZnS \cdot Cu$ и $ZnS \cdot Ag$ после 0,0005 сек. соответственно 10%. Свечение затухает в течение 0,1 сек.

Шнабель [387] дает такую таблицу среднего времени затухания для некоторых катодолюминофоров (табл. 38). См. также рис. 96 для типичных люминофоров.

Таблица 38

Среднее время затухания некоторых катодолюминофоров по Шнабелю

№ по пор.	Люминофор	Цвет люминесценции	Среднее время затухания при 12 kV, сек.
1	$ZnS \cdot Ag$	Голубовато-белый	$1.5 \cdot 10^{-3}$
2	$ZnS \cdot Cu$	Желтовато-зеленый	$2 \cdot 10^{-3}$
3	$ZnCdS \cdot Cu$	Золотисто-желтый	10^{-2}
4	$Zn_2SiO_4 \cdot Mn$	Зелено-желтый	10^{-4}
5	$MgWO_4$	Бело-розовый	10^{-3}
6	$CaWO_4$	Голубовато-серый	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
7	ZnS	Яркоголубой	10^{-4}
8	$ZnCdS$	Золотисто-желтый	$0{,}6 \cdot 10^{-5}$

Так как практически применяемые катодолюминофоры подвергаются в разрядных трубках обезгаживанию, то они должны без изменения своих свойств выдерживать нагревание до 500°. Кроме того, условия разряда требуют малой чувствительности к бомбардировке положительными ионами. Лучше всего этим требованиям удовлетворяют люминофоры на основе силиката цинка и нитрида бора, в то время как цинк-сульфидные люминофоры довольно чувствительны. К числу положительных качеств цинк-силикатных люминофоров относятся также хорошая теплопроводность и относительно хорошая электропроводимость. В заключение следует отметить чувствительность всех люминофоров к ничтожным следам паров масел и других органических веществ.

Из перечисленных люминофоров универсальным действием обладает вольфрамат кадмия, который может быть применяем как и для визуального, так и для фотографического наблюдения. Нечистые цвета, с большим количеством белого, дают по Шнабелю: $ZnS \cdot Cs$ — серовато-бело-зеленый, $ZnS \cdot Cd$ — серовато-белый, $ZnS \cdot CdSn$ — серовато-голубовато-белый. Также $ZnS \cdot Ag$ при недостаточной чистоте изготовления дает свечение с белым оттенком [387].

Из люминофоров с двумя активаторами, применяемых для увеличения светового эффекта в толстых слоях с целью лучшего использования энергии катодных лучей, Рупп [20] рекомендует $ZnS \cdot CuGd$.

Для осциллографов, где желательно некоторое послесвечение (как и во всех случаях фотографической регистрации), последнее зависит от скорости записи: для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ были найдены следующие числа (табл. 39).

В качестве рентгенолюминофоров для усиливающих экранов практическое применение нашли лишь $CaWO_4$ и $ZnS \cdot Ag$. Усиливающие экраны на основе вольфрамата кальция более пригодны для жестких рентгеновых лучей, в то время как для мягких, нефильтрованных сульфид цинка значительно лучше [377].

Таблица 39

Зависимости между скоростью записи и послесвечением катодолюминофоров по Рупп

Напряжение, kV	Мощность W	Скорость записи *м/сек*	Послесвечение, сек.
1	0,014	3	3
2	0,06	3	20
		10	8
		100	2
3	0,15	10	45
		100	6
	0,32	10	51
		100	7

Боррис и Кнолль [155], исследовав $ZnS \cdot Ag$, $ZnS \cdot Cu$, $ZnMnS \cdot Cu$ (желтый и оранжевый), также $CaWO_4 \cdot CdWO_4$ (зеленый), показали, что, исключая $ZnS \cdot Ag$, все эти люминофоры показывают послесвечение, какое приблизительно через 6 мин. устанавливается постоянным. $ZnS \cdot Ag$ в интервале от 3 сек. до 12 час. после облучения не мог дать почернения фотоматериалов, не обладая, следовательно, послесвечением, почему они его рекомендуют для осциллографов с фотографической регистрацией. К тому же и интенсивность свечения его ярче, чем у $CaWO_4$.

По данным Бергзоэ [148] усиливающее действие рентгенолюминофоров, если $BaPt(CN)_4$ принять за единицу, выражается цифрами:

$$CaF_2 — 0{,}03$$

$$CaWO_4 — 12{,}00,$$

$$K_2Pt\,(CN)_4 — 36{,}00.$$

Вопросом об ультрафиолетовой люминесценции, происходящей от рентгеновых лучей в различных веществах, занимались Шуknехт [390] и Перрен [326]. Последний нашел, что нечувствительны окиси As, Sb, Ba, Bi, Be, Ca, Cd, Cu, Er, Ge, Mg, Si, Sr, Sn, U, Zn (разумеется без активации).

Вследствие сильной зависимости абсорбции от длины волны рентгенолучей ZnS- и Zn_2SiO_4-люминофоры применимы с хорошим эффектом лишь до 40 kV, в то время как вольфраматы дают хорошие результаты и до 100 kV. Свечение $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$-экранов может быть обнаружено при 10^{-6} рентгеновских единицах в 1 сек., чистые ZnS-люминофоры еще чувствительнее. Однако при слабой освещенности глаз мало чувствителен к относительным изменениям интенсивности, поэтому необходимо употреблять по крайней мере стократно большую дозу лучей. Для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$-экранов, возбужденных 10^{-5} рентгеновыми единицами в 1 сек., хорошо воспринимае-

мое различие в яркости составляет 15%, а для желто-зеленого ZnS при этой дозе разница распознаваема еще меньшая, а именно, 10%.

Усиливающие экраны сильно уменьшают резкость изображений. Поэтому рекомендуют добавление красных красителей, но тогда экспозиция увеличивается в 2,5—5 раз.

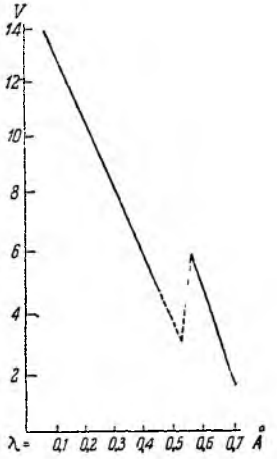


Рис. 97. Зависимость фактора усиления от длины волны рентгенолучей для $CaWO_4$ по Шлехтеру.

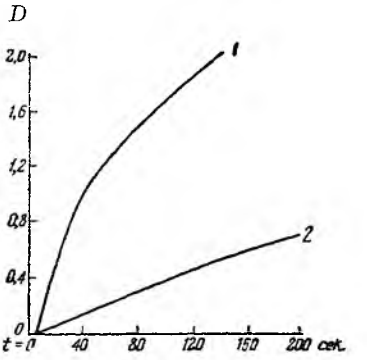


Рис. 98. Зависимость плотности почернения от времени экспозиции и применения $CaWO_4$ по Шлехтеру:

1 — с $CaWO_4$, *2* — без $CaWO_4$.

Шлехтер [370] для определения качества усиливающих рентгеноэкранов вводит понятие о факторе усиления

$$V = \frac{t_0}{t_m}, \tag{80}$$

где t_0 — время, необходимое для нормальной экспозиции без употребления экрана;

t_m — то же время при пользовании экраном.

Зависимость фактора усиления от длины волны рентгенолучей представлена на рис. 97 (для $CaWO_4$). На следующем рис. 98 для этих же экранов представлена зависимость почернений от времени действия в секундах. Максимальные почернения в этом случае достигаются приблизительно через $2^1/_2$ мин.

§ 2. Ортосиликат цинка

Ввиду благоприятных свойств — цвета, высокой интенсивности свечения, незначительного послесвечения, малой утомляемости, большой химической стойкости и доступности сырья, — ортосиликат

цинка, особенно активированный марганцем, ныне приобрел доминирующее значение для телевизорных и рентгеновых экранов.

Наиболее употребительными способами получения являются следующие:

1) метод Штейна (непосредственный синтез из окислов)

$$2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$$

или вариант через легко получаемую осаждением смесь $ZnO + ZnSiO_3$

$$ZnO + ZnSiO_3 = Zn_2SiO_4;$$

2) метод Сент-Клер-Девилля

$$2ZnF_2 + 2SiO_2 = Zn_2SiO_4 + SiF_4;$$

3) метод Богусловского, Мамуровского и Савицкой

а) $2ZnCl_2 + Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 = ZnO + ZnSiO_3 + 4NaCl + CO_2$,

б) $ZnO + Zn_2SiO_3 = Zn_2SiO_4$.

Ввиду затруднений с очисткой и введением кремнекислоты, в последнее время рядом патентов рекомендуется применение либо коллоидной кремнекислоты [1], или, что лучше, органического производного — этилсиликата [2]. Этилсиликат в смеси с $Zn(NO_3)_2$ и активатором [например $Mn(NO_3)_2$] нагревают до получения рыхлых кусочков, затем до 110—140° и удаления летучих компонентов, измельчают, опять нагревают до 350°, измельчают и прокаливают при 1000—1300°.

Наиболее распространенным является первый метод. Получение ортосиликата по любому из этих методов требует высоких температур, ибо точка плавления Zn_2SiO_4 1509°.

На рис. 99 приведена диаграмма плавкости системы $Zn + SiO_2$ по Бантингу [3]. Применение плавней и пр. снижает температуру образования центров до 1200—1300°. Рентгенографическое изучение равновесия между ZnO, SiO_2, $ZnSiO_3$ и Zn_2SiO_4, произведенное Пабстом [4], показало, что при температурном интервале 800—1200° образование ортосиликата идет очень медленно, требуя при 800° нескольких дней для получения хотя бы нескольких процентов Zn_2SiO_4. По наблюдению Жирова [113] увеличению выхода Zn_2SiO_4 в этом интервале температур введение плавней не помогает. Поэтому для получения Zn_2SiO_4 необходимы температуры не менее 1200—1500°, что может быть достигнуто легче всего в водородном пламени. Для получения тугоплавких люминофоров (Zn_2SiO_4, Al_2O_3) (рис. 100) путем сплавления их в струе гремучего газа пользуются модифицированным аппаратом Вернейля для получения искусственных драгоценных

[1] Франц. пат. 831458, 836870 (1939); Бельг. пат. 425514, 427669 (1938).

[2] Франц. пат. 831458 (1938); англ. пат. 494290, 498556; ам. пат. 2151496 (1939).

[3] Nat. Bur. Stand. J. Research, 4, 131 (1930).

[4] Z. ph. Ch. (A) **142**, 227 (1929).

камней. Этот аппарат лучше делать из кварца, но можно работать и со стеклянным. Аппарат состоит из кварцевой трубки A диаметром 50 *мм* с двумя узкими отростками: J, служащим для подачи кислорода, и L диаметром 10 *мм*, вводящим кислород в пламя. Внутри трубки, на резиновой пробке G, вставлена стеклянная трубка B диаметром 10 *мм*, заканчивающаяся расширением, в которое помещают порошок подлежащего сплавлению люминофора. Это расширение диаметром 20 *мм* и высотой 50 *мм* в своей нижней части закрыто латунной (или, лучше, платиновой) сеткой K, содержащей 25 отверстий на 1 $см^2$. На сетку насыпается люминофор F и посредством стеклянной палочки C, вставленной в каучуковую трубку H (для предотвращения выпуска кислорода) проталкивается через сито K во внутреннее пространство трубки A, откуда пыль люминофора уносится струей кислорода в горелку. Сама же горелка состоит из кварцевой трубки L (являющейся продолжением A) и металлического кожуха D, внутрь

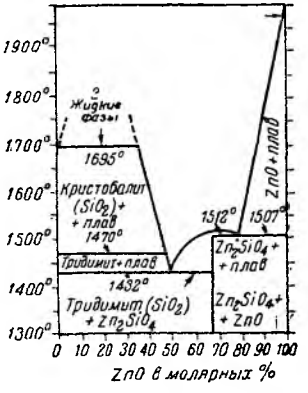


Рис. 99. Диаграмма плавкости системы $ZnO + SiO_2$ по Бентингу.

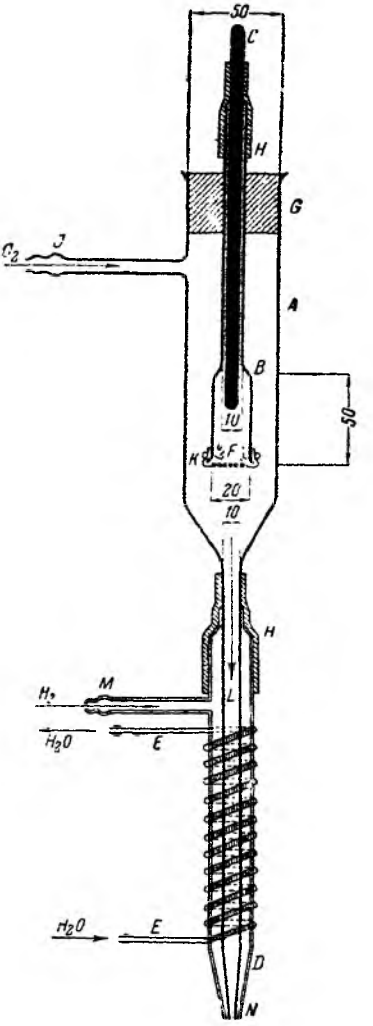


Рис. 100. Аппарат для получения люминофоров в струе гремучего газа.

которого подводится водород. Этот кожух скреплен с трубкой L посредством каучуковой трубки. Водород вводится в боковой патрубок M и гремучий газ поджигается у отверстия N. Для охлаждения горелки кожух обмотан несколькими витками свинцовой или медной

трубки E, по которой проходит проточная вода. Аппарат работает вертикально, отверстием вниз.

Интересующиеся могут найти более детальное описание в «Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie», E. Tiede, F. Richter, т. IV, стр. 360 и 405—406.

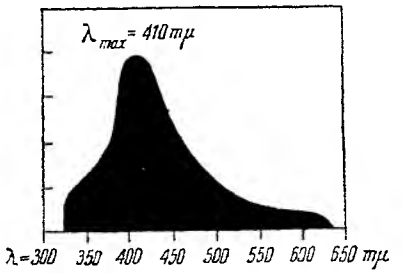


Рис. 101. Спектр катодолюминесценции чистого Zn_2SiO_4.

Чистый неактивированный ортосиликат цинка, описанный Леверенцом и Зейтцем [279], от катодных лучей дает голубую слабую люминесценцию с $\lambda_{max} = 410$ mμ (рис. 101). Практическое же применение нашли люминофоры, активированные металлами.

В качестве активаторов испытывались Mn, Ag, Bi, Ni, Cu, Mo, Tl, Ce, Nb, Gd.

Действие активаторов убывает в ряду

$$Mn > Ni > Cu > Bi,\ Ag,$$

и некоторые характеристики их сведены в табл. 40.

Таблица 40

Активаторы для ортосиликата цинка

Активатор	Оптимальная концентрация	Цвет свечения	Примечание
Mn	0,0001—0,01	Оранжевый, желтый, зеленый	В зависимости от скорости охлаждения
Ni	0,001 —0,002	Изумрудно-зеленый	Ni=0,01+Cu=0,00025 дают природный вилемит?
Cu	0,0002—0,002	Синевато-зеленый	
Nb	—	Голубой	—
Gd	0,0004	?	—
Bi	?	?	—
Ag	?	?	—

Обычно употребляемый ортосиликат, активированный марганцем, показывает любопытные особенности при своем получении [85]. Так, будучи изготовленным в сплавленном состоянии, он при быстром охлаждении обладает (в зависимости от скорости охлаждения) оранжевой или желтой люминесценцией. Последняя происходит при более медленном охлаждении, при нормальном же постепенном охлаждении свечение зеленое. Красная и желтая модификации (мезосиликат) при нагревании до 900° переходят в зеленую (λ_λ=490—590 mμ, λ_{max}=535 mμ). Это зависит от существования нескольких кристаллических видоизменений. В настоящее время принимают существование всех трех форм $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$—α, β, γ; причем γ (красная) переходит в обычную α (зеленую) уже ниже 300—400°. Спектр желтой β-модификации, сравнительно с зеленой α-формой, представ-

лен на рис. 102. Ортосиликат цинка, активированный марганцем, возбуждается как ультрафиолетовыми, так и рентгеновыми, катодными и α-лучами. Он обладает также и термолюминесценцией при 100° порядка 1 мин. При возбуждении светом наблюдаются два максимума: $d_1 = 370$ mμ, $d_2 = 270$ mμ. Последний очень силен. Кроме того по Рюттенауэру ортосиликат цинка хорошо возбуждается шумановской областью, где, вероятно, около 75 mμ лежит третий максимум [363]. Для рентгенолюминесценции максимум возбуждения $d_x = 0{,}35$ Å. Распределение возбуждения в шумановской области ультрафиолета в последнее время более подробно было изучено Бизом [151] (рис. 103). Максимумы по Бизу лежат несколько иначе. Далее он же приводит (рис. 104) данные о значительном понижении интенсивности возбуждения при загрязнении люминофора медью. По Функу и Штепсу [205] спектральное распределение излучения $ZnSiO_4$·Mn не меняется в зависимости от напряжения, причем положение максимума остается без перемен, но кривая распределения энергии делается все более плоской по мере уменьшения вольтажа и меняется лишь интенсивность свечения различных участков (рис. 105). Спектр катодолюминесценции [406] был изучен Танака (рис. 106), а фотолюминесценции — Фонда [186]. Кроме того, Zn_2SiO_4 · Mn дает явление световспышки и обладает гасящим трибоэффектом, от которого освобождаются обычными приемами. Затухание катодолюминесценции было исследовано Зворыкиным [40]. Высвечивание почти всей светосуммы происходит за $^1/_{30}$ сек. (рис. 107). В последнее время затухание Zn_2SiO_4 · Mn подверглось тщательному изучению рядом авторов (Биз [151], Джонсон и Дэвис [248], Нельсон, Джонсон и Ноттингам [300]). Исследовалось высвечивание как катодолюминесценции, так и фотолюминесценции. Последней занимался Биз, возбуждая люминесценцию ртутной линией λ=254 mμ. Он различает нарастающий процесс возбуждения, флуоресценцию — мгновенный процесс и фосфоресценцию — длительный процесс (рис. 108). К аналогичным результатам пришли Джонсон и Дэвис, производя возбуждение не только ртутной линией с $\lambda = 254$ mμ, но и неоновой с $\lambda = 74$ mμ (рис. 109).

Наличие двух процессов (мгновенного и длительного) также и при катодолюминесценции Zn_2SiO_4 · Mn было показано Мартином и Хедриком [289] (рис. 110). Нельсон, Джонсон и Ноттингам выделили оба процесса, причем для длительного процесса характерно более медленное нарастание процесса возбуждения, чем для мгновенного (рис. 111 и 112). По этим данным можно судить, что плотность тока не оказывает существенного влияния на время возбуждения. Особо хорошо может быть наблюдаемо разделение мгновенного и длительного процессов при изменениях концентрации активатора и температуры (достижение нижнего или верхнего мгновенного состояния, рис. 113). Закон затухания экспоненциальный и константа затухания для фото- и катодолюминесценции $\tau = 13 \cdot 10^{-3}$ (длительный процесс, Джонсон и Дэвис), возбуждение $4{,}63 \cdot 10^{-3}$ сек. Фонда указывает, что интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна интенсивности возбуждения.

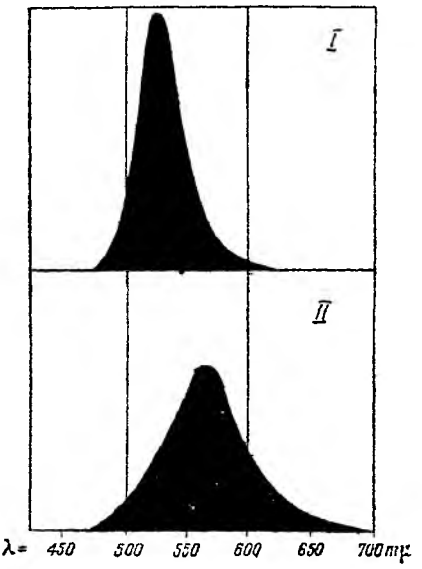


Рис. 102. Спектр люминесценции α- и β-модификаций $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ по Леверенцу и Зейтцу:
I—спектр α-модификации, λ_{max} = 523 mμ,
II—спектр β - модификации λ_{max}=563 mμ.

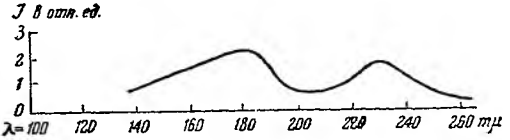


Рис. 103. Спектр распределения возбуждения $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ в шумановской области ультрафиолета по Бизу.

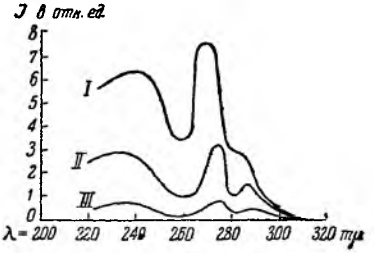


Рис. 104. Изменение интенсивности возбуждения $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от примеси меди по Бизу:
I — 0% Cu, *II*—0,01% Cu; *III*—0,1% Cu.

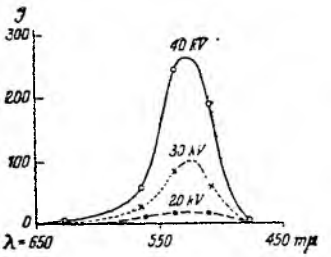


Рис. 105. Зависимость рентгенолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от напряжения по Функу и Штепсу.

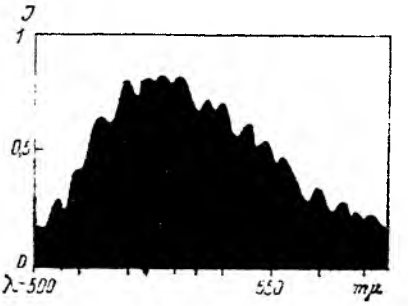


Рис. 106. Спектр катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ по Танака.

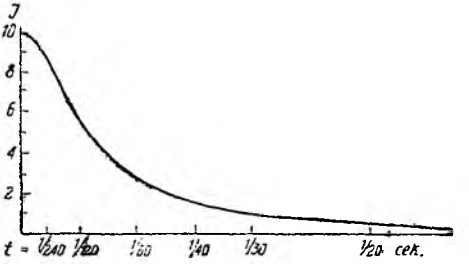


Рис. 107. Затухание катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ по Зворыкину.

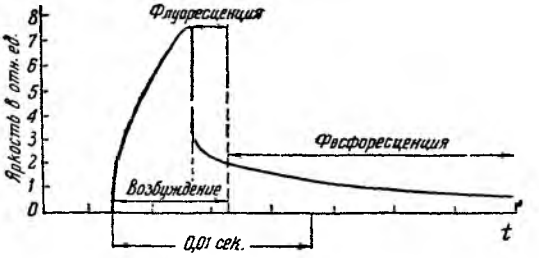


Рис. 108. Распределение возбуждения и излучения для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ во времени по Бизу.

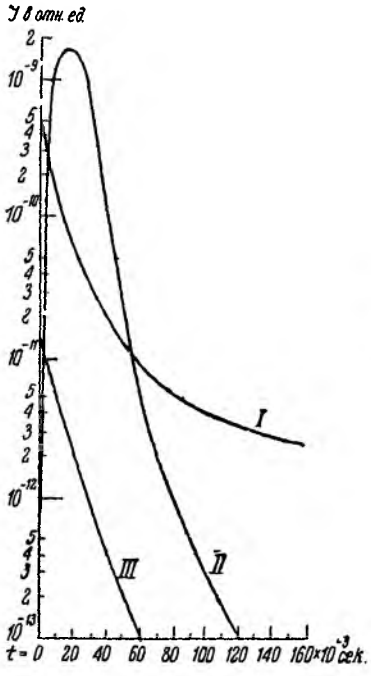


Рис. 109. Затухание мгновенного и длительного процессов для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ по Джонсону и Дэвису при возбуждении Hg- и Ne-линиями:

I — длительный процесс, возбуждение Hg $\lambda = 254$ mμ; *II*—мгновенный процесс, возбуждение Hg $\lambda = 254$ mμ; *III*—мгновенный процесс, возбуждение Ne $\lambda = 74$ mμ.

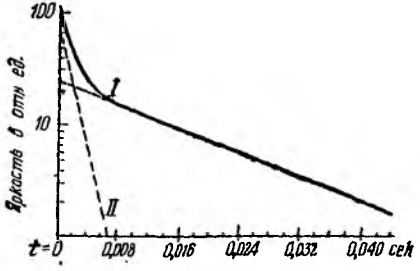


Рис. 110. Затухание катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ как сумма двух процессов затухания по Мартину и Хедрику:

I — длительный процесс; *II* — мгновенный процесс.

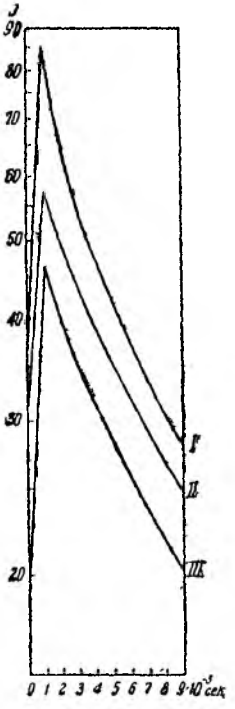


Рис. 111. Зависимость скорости высвечивания мгновенного процесса катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от плотности тока по Нельсону, Джонсону и Ноттингэму:

I — для плотности тока 4260 μA/см², напряжение 5750 V; *II*—для плотности тока 18,1 μA/см², напряжение 5750 V; *III* — для плотности тока 18,1 μA/см², напряжение 3000 V.

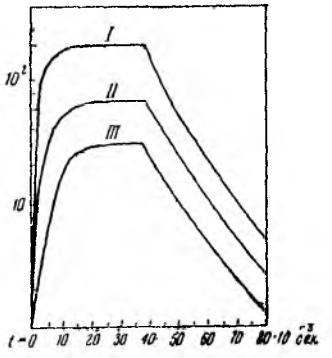


Рис. 112. Зависимость скорости возбуждения и высвечивания длительного процесса катодолюминесценции Zn_2SiO_4·Mn от плотности тока при напряжении 5,5 V по Нельсону, Джонсону и Ноттингэму:

I — для плотности тока 480 μA/см², *II* — для плотности тока 4,8 μA/см², *III* — для плотности тока 0,24 μA/см².

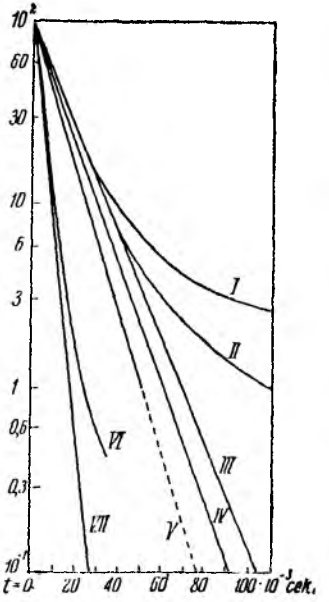


Рис. 113. Зависимость скорости высвечивания Zn_2SiO_4 · Mn от температуры среды и содержания Mn по Фонда:

I — 1% Mn, мгновенный и длительный процессы, $t° = 25°$, *II* — 1% Mn, мгновенный и длительный процессы, $t° = 54°$, *III* — 1% Mn, мгновенный процесс, $t° = 100°$, *IV* — 1% Mn, мгновенный процесс, $t° = -196°$, *V* — 2,5% Mn, мгновенный процесс, $t° = -196°$, *VI* — 2,5% Mn, преобладает мгновенный процесс, $t = 25°$, *VII* — 2,5% Mn, мгновенный процесс, $t° = 100°$.

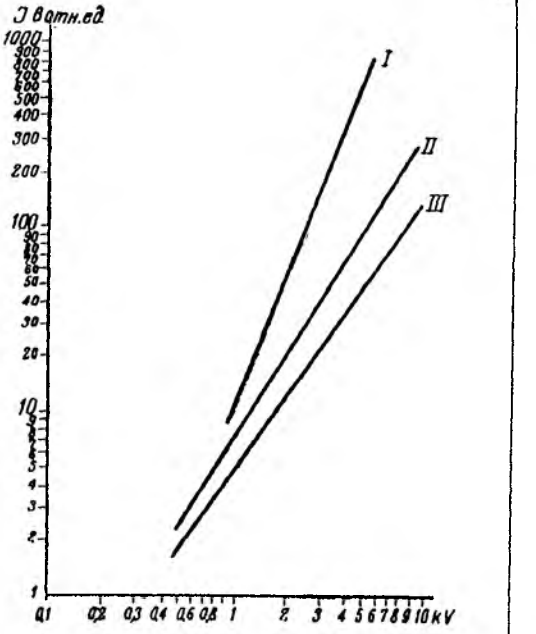


Рис. 114. Зависимость световой отдачи катодолюминесценции Zn_2SiO_4 · Mn от напряжения на катоде и обработки люминофора по Мартину и Хедрику:

I — сплавленный люминофор, *II* — сплавленный и растертый люминофор, *III* — особо чистый люминофор.

Наличие гасящего трибоэффекта отзывается на интенсивности люминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, что хорошо видно из рис. 114. Вследствие этого измельченный люминофор требует большего напряжения. В связи с этим стоит также процесс «уставания» люминофора при длительном воздействии катодных лучей. Этот вопрос подробно был изучен Гротером [219], который определил зависимость спадения интенсивности катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от потенциала, плотности тока и частоты. Наибольшее влияние оказывает повышение плотности тока, причем по достижении 30 мин. воздействия дальнейшее уже не оказывает существенного влияния (рис. 115). Результаты Гротера приведены на рис. 116—118. Зависимости же световой отдачи катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от вольтажа и плотности тока приведены по Ноттингаму на рис. 119 и 120. Зависимость от скорости электронов представлена на рис. 121.

Ю. Гольбрейх [1] на основе нижеприводимого спектрального распределения интенсивности катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ определил цветность свечения последнего. При этом получились для трех хроматических потоков следующие коэфициенты: для красного 0,394, для зеленого 0,556 и для синего 0,05. Эти данные отвечают доминирующей длине волны $\lambda = 538$ mμ и яркостной чистоте цвета $p = 95\%$. Максимум же излучения $\lambda_{max} = 523$ mμ.

λλ	I	λλ	I	λλ	I
470 mμ	1,61	520 mμ	98,7	570 mμ	14,5
480 »	4,05	530 »	95,3	580 »	8,05
490 »	9,65	540 »	75,6	590 »	4,83
500 »	33,8	550 »	40,3	600 »	2,4
510 »	64,4	560 »	25,8	610 »	1,5

Данная таблица составлена при $I_{max} = 100$ для $\lambda = 523$ mμ.

Леверенц [278] указывает, что абсолютно чистый Zn_2SiO_4 дает широкую слабую полосу с $\lambda_{max} = 420$ mμ. Эта полоса при активации марганцем исчезает, в то время как появляется яркая резкая полоса $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ с $\lambda_{max} = 525$ mμ.

Как уже было указано выше, температура изготовления и условия охлаждения играют весьма важную роль при получении $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$. Груль [85] указывает, что, чем выше температура изготовления, тем должно быть меньше время прокаливания и быстрее охлаждение для получения люминофоров с длительным послесвечением. Наоборот, при концентрации $1^1/_2$—2% для получения флуорофора охлаждение препарата должно производиться чрезвычайно медленно. Дополнительные условия изготовления даны Шлееде и Грулем [375] для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$. При получении этого люминофора по методу Сен-Клер-Девилля

$$2ZnF_2 + 2SiO_2 = Zn_2SiO_4 + SiF_4$$

процесс проводят в неглазурованном фарфоровом тигле при 950° в течение 15 мин.

[1] Частное сообщение.

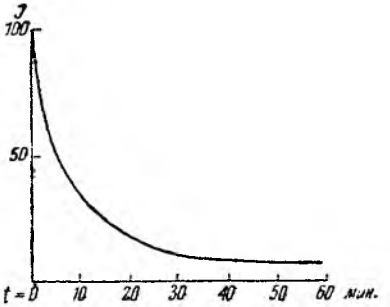


Рис. 115. Уставание катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ в зависимости от продолжительности облучения по Гротеру, напряжение на аноде — 1,6 kV, плотность тока — 408 μA/см².

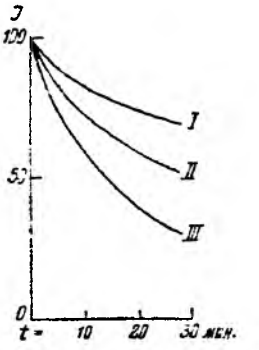


Рис. 116. Зависимость уставания катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от плотности тока, при напряжении на аноде 1,6 kV по Гротеру:

I — при плотности тока 88 μA/см², *II* — при плотности тока 312 μA/см², *III* — при плотности тока 1388 μA/см².

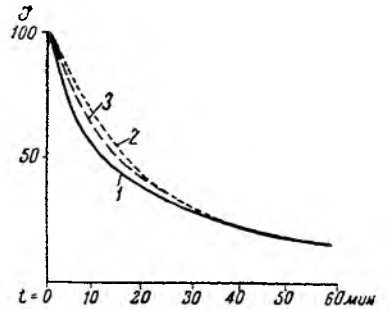


Рис. 117. Зависимость уставания катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от напряжения при плотности тока 160 μA/см² по Гротеру:

1 — при напряжении на аноде 6 kV, *2* — при напряжении на аноде 2 kV, *3* — при напряжении на аноде 4 kV.

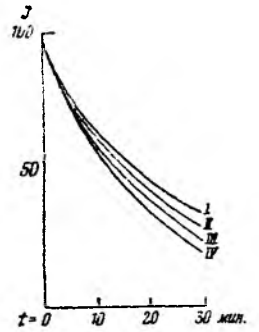


Рис. 118. Зависимость уставания катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от частоты при анодном напряжении 1,6 kV и плотности тока 50 μA/см² по Гротеру:

I — при частоте 10 Hz, *II* — при частоте 40 Hz, *III* — при частоте 75 Hz, *IV* — при частотах 400 — 150 000 Hz.

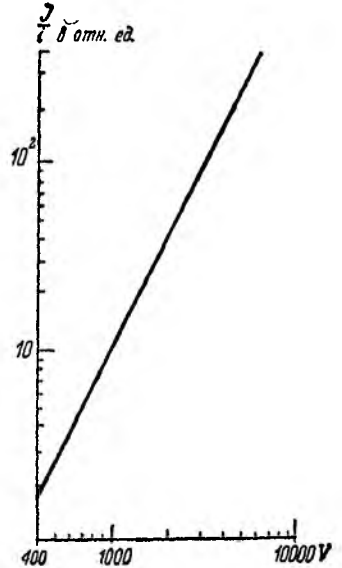


Рис. 119. Зависимость световой отдачи катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от напряжения по Ноттингэму.

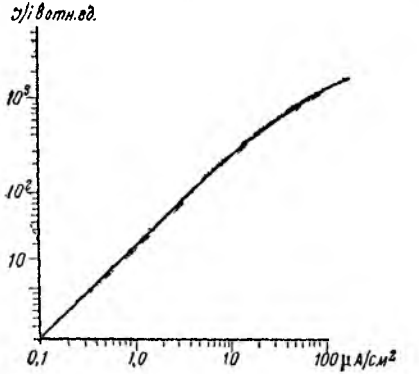


Рис. 120. Зависимость световой отдачи катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от плотности тока по Ноттингэму, напряжение на катоде 5,5kV, напряжение на втором аноде 7 kV.

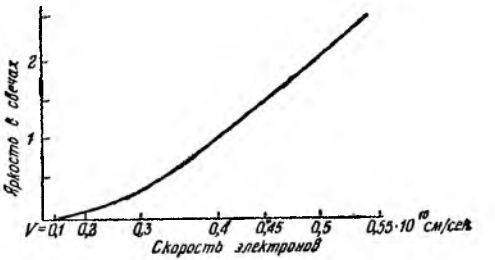


Рис. 121. Зависимость катодолюминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от скорости электронов по Зворыкину.

По методу Штейна

$$2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$$

проводят процесс в электрической печи короткого замыкания при 600—800 А в течение 10 сек. или же прессуют смесь в столбики и плавят их кислородной горелкой, заставляя капать на кварцевую пластинку. Наконец, при третьем варианте пользуются аппаратом для искусственного получения драгоценных камней (рубина) по Вернейлю.

Согласно патенту Богословского раствор смеси сульфатов цинка и марганца осаждается растворимым стеклом и содой [1], полученный осадок сушится при 150—200°. Одна часть этого осадка смешивается с 0,2—1 ч. сухой поваренной соли и прокаливается в шамотовом тигле при температуре 1200—1300°. Затем плавни вымываются водой. Так как для получения $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ берутся неочищенные исходные материалы, то продукт при массовом изготовлении не обладает нужными качествами.

Ряд ценных указаний дает работа Ю. Гольбрейха и И. Егоровой, посвященная $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$. Авторы обращают особое внимание на чистоту исходных материалов и указывают, что при работе с обычными химически чистыми реактивами получается силикат менее ярко светящийся, почему ими настоятельно рекомендуется специальная очистка сырья электролизом. Прочие же методы оказались мало надежными. Эти данные относятся к цинковым солям. Кремнекислота получалась количественным осаждением по методу Тредвела с переведением в SiO_2 прокаливанием при 700—800°. Степень очистки (метод не указан) определялась сравнением с эталонами, содержащими Fe^{III}, и отвечала $Fe^{III} \approx 1 \cdot 10^{-5}$. В работе даны более точные указания об оптимальном температурном режиме при получении Zn_2SiO_4 по методу Штейна. При 20-минутном прокаливании наибольшее свечение препарата достигается при 1150—1200°. Этот максимум смещается в ту или иную сторону в зависимости от продолжительности нагревания. Так, при 60-минутном прокаливании уже достаточна температура в 1000—1050° для достижения оптимума. По их данным эта точка не может быть превзойдена одним лишь изменением продолжительности нагревания. Она является приблизительной константой для препаратов с данной концентрацией марганца. Наилучшими же условиями являются температура в 1200° и время прокаливания в 30 мин. в кварцевом тигле (рис. 122). По некоторым патентам [2] рекомендуется очень быстрое охлаждение. Для телевизорных экранов препарат изготовлялся путем тщательного растирания в агатовой или яшмовой ступке эквивалентной смеси ZnO и SiO_2 с активатором ($MnSO_4$ или $MnCl_2$) и водой в течение 20—30 мин. После этого смесь высушивалась и прокаливалась в кварцевом тигле. Был также подтвержден ранее известный оптимум содержания активатора Mn, равный 1% при 1100° и 30 мин. прокаливания. Для разных концентраций активатора были найдены такие

[1] Сов. пат. 5012 (1928).
[2] Ам. пат. 2129096 (1938).

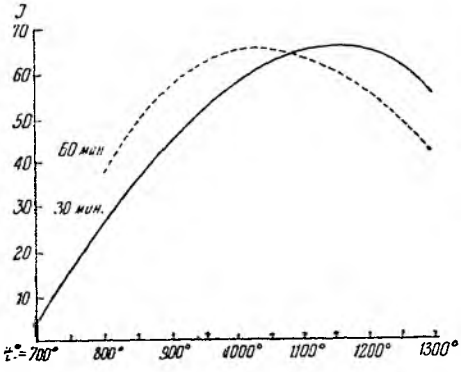


Рис. 122. Зависимость между температурой прокаливания и интенсивностью свечения для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ по Гольбрейху.

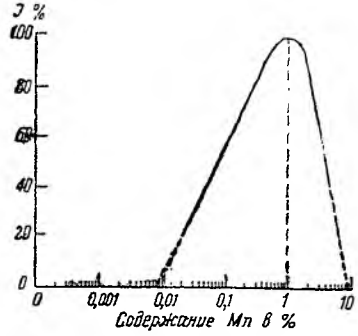


Рис. 123. Зависимость интенсивности люминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от концентрации марганца по Мардену и Мейстеру.

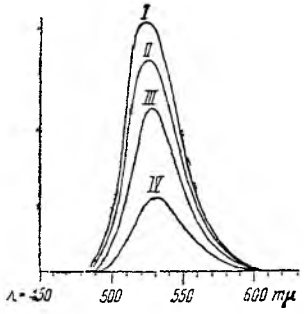


Рис. 124. Зависимость спектрального распределения излучения $ZnMnSiO_4$ от содержания Mn по Леверенцу и Зейтцу. Условия приготовления — прокаливание при 1200° в течение 1 мин.:

I — $(Zn_2SiO_4)_{98}(Mn_2SiO_4)_2$, $\lambda_{max} = 526$ mμ, *II* — $(Zn_2SiO_4)_{94}(Mn_2SiO_4)_4$, $\lambda_{max} = 528$ mμ, *III* — $(Zn_2SiO_4)_{92}(Mn_2SiO_4)_8$ $\lambda_{max} = 530$ mμ, *IV* — $(Zn_2SiO_4)_{84}(Mn_2SiO_4)_{16}$ $\lambda_{max} = 532$ mμ.

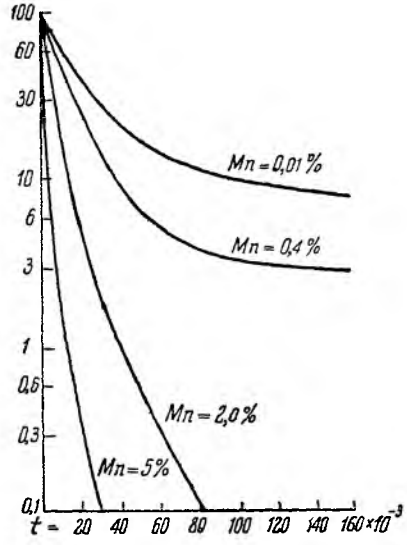


Рис. 125. Зависимость скорости высвечивания люминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от содержания Mn по Фонда.

величины интенсивности свечения в условных единицах (на 1,0 Zn_2SiO_4).

0,001 Mn	65,
0,005 Mn	70,
0,010 Mn	97,
0,015 Mn	85,
0,020 Mn	70.

При увеличении концентрации активатора интенсивность свечения резко падает, при уменьшении спадание происходит более медленно. Если для достижения наибольшего светового эффекта итти по пути увеличения концентрации Mn, то здесь скоро тоже наступает максимум. Наибольшие же интенсивности свечения получаются при большом содержании активатора и достаточно высоких температурах [101].

Зависимость люминесценции $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ от содержания активатора в последнее время изучалась Марденом и Мейстером [287]. Их данные приведены на рис. 123. От содержания марганца также несколько изменяется и сам максимум излучения, что можно видеть на рис. 124, представляющем результаты работ Леверенца и Зейтца [279]. Кроме того, от содержания активатора сильно зависит и время высвечивания (рис. 125), значительно уменьшаясь с его увеличением, что количественно было проверено Фонда [201].

Карль [252] для получения ортосиликата цинка пользовался прокаливанием $ZnCl_2$, смешанного с NaCl и избытком SiO_2, в течение 30 мин. при 600°. В качестве активаторов применялись: Ni — в количестве 0,002—0,001, дававший изумрудно-зеленое свечение, и Cu — в количестве 0,002—0,005, дававшая сине-зеленое свечение при возбуждении катодными лучами. Также хороший результат дала комбинация Ni (0,001) + Cu (0,00025), отвечающая по данным Карля природному виллемиту. Данные Карля еще нуждаются в надлежащей проверке, тем более что избыток Si скорее приводил к образованию $ZnSiO_3$, а не Zn_2SiO_4.

Вернер в своем патенте [1] приводит ряд рецептур получения Zn_2SiO_4 прокаливанием $ZnF_2 + SiO_2$ с применением в качестве активаторов редких земель и свинца:

№ 217		№ 218	
ZnF_2	1,03,	ZnF_2	2,06,
SiO_2	1,8,	SiO_2	1,2,
KF	1,56,	$PbSO_4$	0,0025,
$Gd(NO_3)_3$	0,01,	$t°$	1200°,
$t°$	1300°,	t	1 час.
t	1 час;		

Своеобразный прием указывает Леверенц [2] в одном из своих патентов для получения Zn_2SiO_4, а также и гомологичного ему ортогерманата Zn_2GeO_4. Цинк и марганец в виде нитрата или хлорида растворяются в воде и затем вносится SiO_2 в тонко измельченной или коллоидной форме, после чего в этой же жидкости

[1] Герм. пат. 582401 (1936).
[2] Австрал. пат. 20683 (1936); см. также англ. пат. 493722 (1939).

производится осаждение металлов в виде карбонатов, оксалатов, сульфидов, гидроксидов или фосфатов. Полученную смесь промывают, сушат и прокаливают при 900—1400° в течение 5—150 мин. Рекомендуется добавлять немного солей: Ba, Sr, Cs, Ce, Th, Rb.

§ 3. Прочие силикаты цинка

В последнее время кроме ортосиликата цинка нашли практическое применение, особенно как катодолюминофоры, силикаты цинка другого состава. Вообще, видимо, люминесцируют силикаты цинка произвольного состава $m\mathrm{ZnO} \cdot n\mathrm{SiO_2}$, где $m \gtrless n$. Наиболее известны следующие: метасиликат $\mathrm{ZnSiO_3} = \mathrm{ZnO} \cdot \mathrm{SiO_2}$; мезодисиликат $\mathrm{ZnSi_2O_5} = \mathrm{ZnO} \cdot 2\mathrm{SiO_2}$.

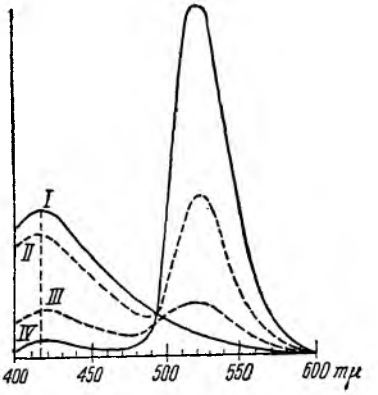


Рис. 126. Зависимость спектра катодолюминесценции $\mathrm{ZnSiO_3}$ от содержания Mn по Леверенцу и Зейтцу:
I — α - $\mathrm{ZnSiO_3}$, *II* — α - $\mathrm{ZnSiO_3}$ 0,01 *n*, *III* — α - $\mathrm{ZnSiO_3}$ Mn 0,02*n*, *IV* — α - $\mathrm{ZnSiO_3}$ Mn 0,05*n*. Максимумы соответствуют $\lambda_{max}(\mathrm{Zn}) = 415$ mμ (отмечен пунктиром) и $\lambda(\mathrm{Mn}) = 623$ mμ.

Метасиликат плавится при 1437°. Наиболее обычным активатором для него является марганец. Зависимость спектров катодолюминесценции $\mathrm{ZnSiO_3}$ от содержания марганца по Леверенцу и Зейтцу приведена на рис. 126. Отметим, что метасиликат цинка изоморфен метасиликату марганца. Спектральное распределение излучения, видимо, существенно не отличается от ортосиликата. К сожалению, систематического изучения зависимостей характеристик люминофоров от содержания ZnO и $\mathrm{SiO_2}$ еще нет. Как было указано Жировым [113], метасиликат, активированный марганцем, также обладает рентгенолюминесценцией. При соответствующих условиях изготовления, яркость рентгенолюминесценции может быть достаточно велика. Работа Пабста и наблюдения Жирова подтвердили то положение, что при низких температурах образования ортосиликата не происходит. Поэтому рентгенолюминесценцию препаратов, полученных при низких температурах, следует приписать не ортосиликату, а метасиликату или смеси его с $\mathrm{Zn_2SiO_4}$. Сюда безусловно относятся метод получения по Эндрьюсу [136] при низких температурах, методы Карля, Богословского и отчасти прочих авторов (Гольбрейха, Вернера, Леверенца), где температуры прокаливания ниже 1300°.

К подобного же рода выводам пришли и на химико-фармацевтическом заводе им. Семашко, где сознательно уменьшили количество ZnO в реакции с $\mathrm{ZnSiO_3}$ до $^1/_3$ веса метасиликата, тогда как по теории требуется несколько больше. Это обстоятельство было вызвано той причиной, что сравнительно низкая температура прокаливания (1000—1200°) не дает возможности протекания реакции между мета-

силикатом и окисью до конца, почему люминофоры получаются неоднородными. Поэтому эмпирически для данной температуры и было подобрано вышеуказанное соотношение 2 ч. $ZnSiO_3$ + 1 ч. ZnO, как обладающее наилучшей способностью к спеканию.

Заводской метод изготовления вкратце заключается в следующем. Разбавленные растворы цинковых солей подвергаются небольшой первоначальной очистке обработкой окисью цинка для удаления железа, и раздельно при нагревании производится осаждение метасиликата и карбоната цинка. Последний служит для получения ZnO. При осаждении метасиликата чистым кристаллическим силикатом натрия вводится активатор в виде марганцевых солей—1% на расчета на метасиликат. Затем метасиликат промывается декантацией, отсасывается, сушится и смешивается с окисью цинка, после чего подвергается прокаливанию. В качестве плавней применяется смесь NaF + NaCl. Прокаливание ведется в гессенских тиглях в газовой печи порциями порядка 1—2 *кг*. Вполне пригодный плав имеет голубовато-зеленую окраску, розовая же свидетельствует о неудаче плавки. После охлаждения содержимое тигля измельчается, плавни отмываются и люминофор просеивается. См. также патенты Булгач и Цитрин [1].

На заводе «Светлана» изготовление ведут следующим образом. Компоненты (ZnO, SiO_2, $MnCl_2$), предварительно очищенные, обрабатываются в течение 4 час. в 1—2-литровой шаровой мельнице при 75 об/мин. Измельчение происходит в водной среде, причем в 240 *г* сухого вещества берется 300 *мл* H_2O. После измельчения и высушивания смесь прокаливается в платиновой печи при 1000° в течение 30 мин. (частное сообщение Ю. Гольбрейха).

Получения метасиликата, а не ортосиликата, следует ожидать и по следующему патенту [2]. Пасту из ZnO [или $Zn(OH)_2$] с SiO_2 и дистиллированной водой размешивают, добавляют 0,1—0,5% по весу смеси Mn-солей, сушат при 150°, размалывают в порошок и прокаливают на воздухе в течение 1 часа при 1100°, после чего производят размол порошка до размера 1—5 μ. По другому патенту [3] размол ведут 15 час. при 850°.

В самое последнее время [4] $ZnSiO_3 \cdot Mn$ предлагается получать из SiO_2, изготовленного при помощи этилсиликата смешением с ZnO и просушкой, сначала при 130—140°, затем при 350°, и, наконец, прокаливанием при 1000—1300°.

Вопросами специального получения метасиликата цинка занимались Ингль и Гопкинс [191]. Получение производилось прокаливанием эквимолекулярной смеси окиси цинка и SiO_2, и полученные люминофоры испытывались как катодолюминофоры в катодных трубках при давлении 0,13 *мм*.

В качестве активаторов исследовались Mo, Mn, Pr, Tl, Nd, Ce, Y.

---

[1] Авт. свидет. СССР 46791 (1936).
[2] Англ. пат. 447202 (1936).
[3] Англ. пат. 457126 (1936).
[4] Англ. пат. 494290 (1939).

Измерение интенсивности свечения производилось при помощи фотоэлементов и сравнивалось со свечением свечи. Данные приведены в табл. 41.

Таблица 41

Катодолюминесценция метасиликата цинка по Ингль и Гопкинсу

Активатор	Флуоресценция и ее цвет	Фосфоресценция		Отклонения гальванометра
		цвет	длительность свечения, сек.	
Без активатора	Беловато-голубая	Тусклая	16	3
MoO_2	Ярковеленая	Очень тусклая	6	16
MoO_3	Голубая	Тусклая	33	33
MnO_2	Желто-зеленая	Тусклая	96	18
Pr_2O_3	Яркоголубая	Тусклая	16	26
Nd_2O_3	Яркоголубая	Ярче	17	47
Tl_2O_3	Яркоголубая	Тусклая	15	53
CeO_2	Желто-зеленая	Ярче	78	42
Y_2O_3	Беловатая	Нет	1	39
Sm_2O_3	Яркоголубая	Тусклая	10,14	16,30
Свеча: 9 *см* × 1 *см*	—	—	—	—
9 *см* × 65 *см*	—	—	—	3
9 *см* × 45 *см*	—	—	—	15
9 *см* × 20 *см*	—	—	—	23
9 *см* × 18 *см*	—	—	—	27

Наиболее ярким свечением обладали люминофоры, активированные неодимом и таллием, причем первый употреблялся в виде Nd_2O_3, второй — в виде $Tl(NO_3)_3$. При этом люминесценция с метасиликатом была более яркой, чем при ортосиликате, что видно из табл. 42.

Таблица 42

Зависимость активации Zn_2SiO_4 и $ZnSiO_3$ неодимом и таллием от содержания активатора

Активатор	Содержание активатора на 2,0 *г*	Сила света в относительных единицах	
		для Zn_2SiO_4	для $ZnSiO_3$
Nd_2O_3	0,010	28	25
	0,005	25	29
	0,001	33	37
$Tl(NO_3)_3$	0,010	46	52
	0,005	30	34
	0,001	40	44

Вообще метасиликат обладает по данным Ингль и Гопкинса более ярким свечением, чем ортосиликат. Люминесценция быстро спадает в течение первых минут, но вообще отличается значительной длительностью и может быть обнаружена спустя много дней по окончании возбуждения (рис. 127).

Далее была изучена зависимость интенсивности свечения от условия изготовления — температуры и времени прокаливания, что приведено на рис. 128—129, из которых видно, что оптимальная температура прокаливания 1200° и время от 10 до 20 мин. В обоих слу-

чаях свечение люминофоров яркоголубое, как для Nd, так и для Tl. Процесс свечения состоит из яркой флуоресценции и тусклой фосфоресценции, которая более заметна и более ярка в случае неодима и может быть наблюдаема в течение 15—17 сек. Марганец дает желто-зеленое свечение типа флуоресценции и тусклую фосфоресценцию значительной длительности до 96 сек. Особо Ингль и Гопкинс отмечают весьма вредное влияние примесей солей железа на люминесценцию.

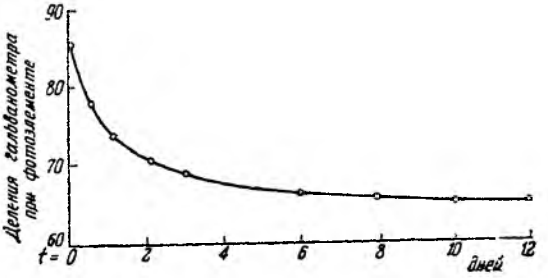


Рис. 127. Затухание $ZnSiO_3 \cdot Nd$ и $ZnSiO_3 \cdot Tl$ по Ингль и Гопкинсу.

Мезо-дисиликат $ZnSi_2O_5$ очень мало изучен [1].

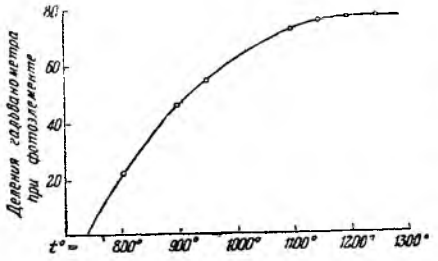


Рис. 128. Зависимость интенсивности катодолюминесценции $ZnSiO_3 \cdot Nd$ и $ZnSiO_3 \cdot Tl$ от температуры прокаливания по Ингль и Гопкинсу.

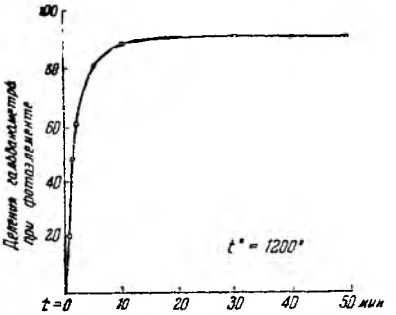


Рис. 129. Зависимость интенсивности катодолюминесценции $ZnSiO_3 \cdot Nd$ и $ZnSiO_3 \cdot Tl$ от времени.

Видимо, к мезо-дисиликату относятся также и данные Фонда [20] о люминофоре состава $Zn_2SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot Mn(?)$ [2]. Он определил зависимость времени высвечивания от процентного содержания марганца (рис. 130), а также и от степени измельчения (рис. 131). Период возбуждения для таких люминофоров составляет 0,0375 сек. Как и для ортосиликата, процесс затухания состоит из мгновенного и длительного процессов.

[1] Франц. пат. 815580 (1937), 817580 $ZnO : SiO_2 < 1 : 1{,}5$.

[2] $Zn_2SiO_4 \cdot SiO_2 = Zn_2Si_2O_6 = 2ZnSiO_3$.

Имели место также и обратные предложения — получать катодолюминофоры с избыточным содержанием ZnO против формулы Zn_2SiO_4. Так, по одному из патентов [1] предлагается вводить ZnO на 1—20% больше стехиометрического количества, MnO_2 от 0,5 до 3,5%; например 60,0 $ZnO + 40,0\ SiO_2 + 2,0\ MnO_2$.

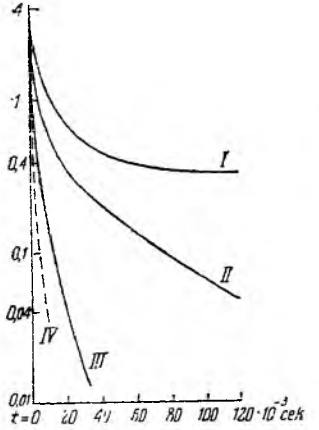


Рис. 130. Зависимость времени высвечивания катодолюминесценции $ZnO \cdot 2SiO_2 \cdot Mn$ от содержания Mn по Фонда:
I — люминофор в кусках, 0,01% Mn, *II* — люминофор в кусках, 0,4% Mn, *III* — люминофор в кусках, 2,5% Mn, *IV* — люминофор в порошке, 0,4% Mn.

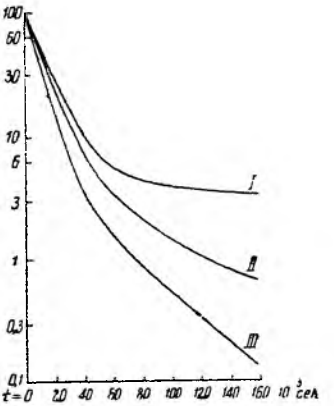


Рис. 131. Зависимость времени высвечивания катодолюминесценции $ZnO \cdot 2SiO_2 \cdot Mn$ от степени измельчения по Фонда:
I — люминофор в кусках, *II* — измельченный люминофор, *III* — люминофор в виде тонкого порошка.

По другому патенту [2] рекомендуется при изготовлении люминофоров на основе силиката цинка брать отношение $SiO_2 : ZnO = 1 : 5$.

§ 4. Силикаты кадмия и прочие силикаты

Целый ряд силикатов может быть использован как растворители для катодолюминофоров, особенно при активации марганцем. Ниже приводится таблица температур плавления некоторых силикатов, могущих найти применение (даны только определенные соединения) как основа для люминофоров:

Ортосиликаты		Метасиликаты		Прочие	
Li	1215—1256°	Li . . .	1180—1202°	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1816°
Be	> 2000°	Be . . .	> 1750°	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	1275°
Ca	2130°	Ca . . .	1540°	$BaO \cdot 2SiO_2$	1426°
Sr	1750°	Sr . . .	1578°	$2BaO \cdot 3SiO_2$	1456°
Ba	> 1750°	Ba . . .	1604°	$2CaSiO_3 \cdot BaSiO_3$ . .	1320°
Mg	1890° (1650°?)	Mg . . .	1557°	$CaSiO_3 \cdot MgSiO_3$ . .	1391°
CaMg . . .	1435°	Cd . . .	1242°	$2Ca_2SiO_4 \cdot CaCO_3$ . .	1380°
Cd	1252°	Mn . . .	1273°	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$	1370°
Mn	≈ 1300°				

[1] Англ. пат. 493722 (1939), дат. пат. 55674 (1939).
[2] Англ. пат. 485232 (1938).

Представляет также интерес $Ca_2SiO_4 \cdot CaF_2$.

Многие из этих силикатов образуют смешанные кристаллы, например $Li_4SiO_4 + Ca_2SiO_4$; $Ca_2SiO_4 + Mg_2SiO_4$; $Zn_2SiO_4 + Be_2SiO_4$; $Zn_2SiO_4 + Cd_2SiO_4$, а другие дают эвтектики, из которых интересны: 47% $CaSiO_3$ + 53% CaF_2 (1128°); 90% Ca_2SiO_4 + 10% Mn_2SiO_4 (1190°); 17,2% ZnO + 47,6% CdO + 35,2 SiO_2 (1052°); $Li_2SiO_3 \cdot ZnSiO_3$ (~990°) и др.

Силикаты кадмия. В ортосиликате цинка можно до 20% заменить на силикат кадмия Cd_2SiO_4Mn. Свечение получается желтое $\lambda_{max} = 610$ mμ. По одному из патентов [1] предложен метасиликат кадмия состава $CdSi_2O_5$ с марганцем в качестве активатора. Для получения оптимальных результатов необходима чистота продукта, исключающая даже ничтожные следы Ni, Pb, Cu, Co и Fe. Получение $CdSi_2O_5 \cdot Mn$ производится путем смешения CdO и SiO_2, взятых в стехиометрическом отношении (около 7 : 9). Активация марганцем производится введением MnO_2 в количестве около 3% от веса CdO. В качестве плавня применяется хлорид калия, которого берут в 2 раза больше, чем MnO_2. Прокаливание производят при 1100°, затем люминофор измельчают и для ликвидации гасящего трибоэффекта прокаливают еще раз ниже температуры спекания ($t° \approx 1050°$).

По другим патентам указываются следующие детали получения силикатов кадмия. Для получения [2] $CdSiO_3 \cdot Mn$ кадмий употребляют в виде нитрата $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, взятого совместно с SiO_2 в соотношении 60 : 40, и добавляют к смеси 0,5—3,5% $Mn(NO_3)_2$. Смесь сушат при 200°, затем удаляют HNO_3 нагреванием до 500—600° и получают люминофор прокаливанием при 1000° в течение 3—10 час. Для получения [3] $CdSi_2O_5Mn$ берут CdO и SiO_2 в отношении (0,8 ± ± 1) : 1 и добавляют K_2CO_3 в количестве, вдвое превосходящем количество CdO и $MnCl_2$ до 1,25% Mn по отношению к CdO. Сначала прокаливают в течение 5 мин. при 1100°, причем по данным патентов улетучиваются хлориды Ni, Pb, Fe, Co, Cu, после чего прокаливают при 1050° до спекания.

Цинк-бериллиевые силикаты. Изоморфный виллемиту ортосиликат бериллия тоже может служить основой для получения катодолюминофоров. Особенно популярными в последнее время становятся смеси Be_2SiO_4 с переменными количествами Zn_2SiO_4 (или, реже, с Cd_2SiO_4 [4] и $CdSiO_3$ [5]). Получаемые цвета свечения с увеличением содержания бериллия изменяются в таких смесях от желтого до оранжевого (рис. 132). Леверенц и Зейтц [279] указывают, что в такие смешанные люминофоры можно вводить

---

[1] Франц. пат. 820100 (1937); CdO : SiO_2 = 1,5 : 4 см. франц. пат. 819579 (1937).

[2] Англ. пат. 487624, 489453 (1938).

[3] Англ. пат. 482071 (1938) ам. пат. 2116678 (1938); активация железом 2192864 (1940).

[4] Франц. пат. 807794 (1937), англ. пат. 478302 (1938), 495706 (1939) австрал. пат. 103338 (1938). Активация La, Sm, Nd, см. ам. пат. 2176099 (1939).

[5] Австрал. пат. 106971 (1939).

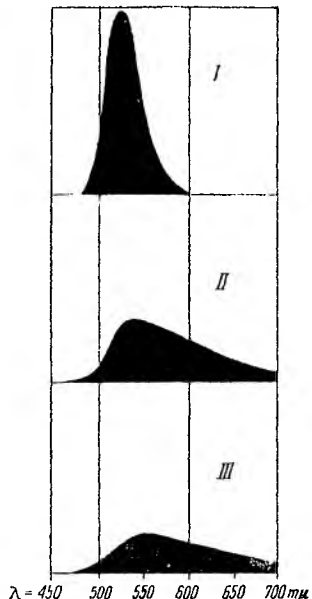


Рис. 132. Спектры катодолюминесценции $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ люминофоров в зависимости от содержания BeO по Леверенцу и Зейтцу:

I — $2ZnO \cdot SiO_2$, Mn, *II* — $4ZnO \cdot 2BeO \cdot 3SiO_2 \cdot Mn$, *III* — $4ZnO \cdot 6BeO \cdot 3SiO_2 \cdot Mn$.

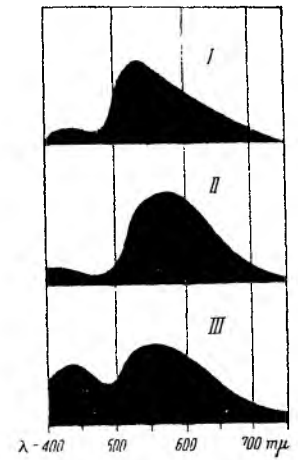


Рис. 133. Спектры сложных $(ZnBeSiO_4)_m$ $(MeO_2)_n \cdot Mn$ люминофоров по Леверенцу и Зейтцу:

I — $4ZnO \cdot 2BeO \cdot TiO_2 \cdot 4SiO_2 \cdot Mn$, температура прокаливания 1150°, *II* — $4ZnO \cdot 2BeO \cdot ZrO_2 \cdot 4SiO_2 \cdot Mn$, температура прокаливания — 1250°; *III* — $ZnO \cdot 3BeO \cdot TiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot 6SiO_2 \cdot Mn$, температура прокаливания 1200°.

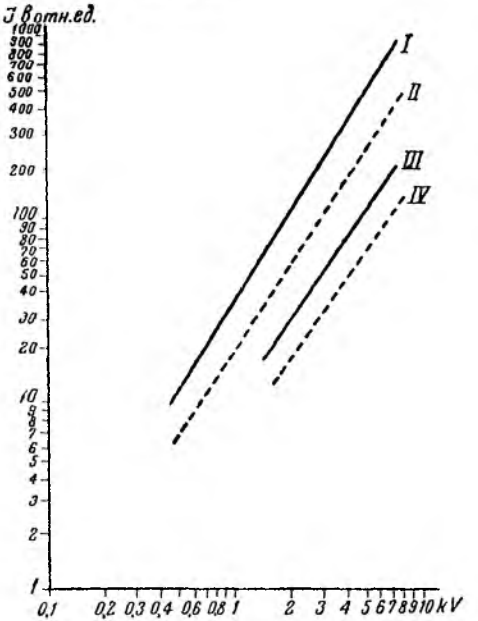


Рис. 134. Зависимость световой отдачи люминесценции $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ от напряжения на аноде, плотности тока и величины частиц по Мартину и Хедрику:

I — плотность тока 200 μA/см², крупинки 8—12 μ; *II* — плотность тока 200 μA/см², крупинки 1—3 μ; *III* — плотность тока 10 μA/см², крупинки 8 — 12 μ; *IV* — плотность тока 10 μA/см², крупинки 1—3 μ.

окислы TiO_2, ZrO_2, HfO_2, ThO_2, сдвигающие свечение в фиолетовую часть спектра (рис. 133). Более того, по одному из патентов [1] вообще применяют смеси окислов 2-й группы с окислами 4-й группы (SiO_2, GeO_2, TiO_2, ZrO_2, ThO_2). Катодолюминесценция $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ была изучена Мартином и Хедриком [289]. На рис. 134 представлена зависимость светового эффекта от величины частиц, плотности тока и потенциала катода. Ими также был изучен процесс затухания, который оказался сложным и состоящим из двух: одного более кратковременного (мгновенный процесс) и другого длительного (рис. 135). Фотолюминесценция желтосветящего и красного $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$, а также и $Cd_2SiO_4 \cdot Mn$ была изучена Джонсоном и Дэвисом [248]. Возбуждение производилось ртутной дугой ($\lambda = 254$ mμ). Закон затухания экспоненциальный:

$ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ (желтый) . . . . . $\tau = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$
$ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ (оранжево-красный) . . . . . $\tau = 6{,}6 \cdot 10^{-3}$
$Cd_2SiO_4 \cdot Mn$ (оранжево-красный) . . . . . $\tau = 30 \cdot 10^{-3}$

Данные Джонсона и Дэвиса, попутно с силикатами цинка, приведены на рис. 136.

Спектральное распределение излучения этих сложных цинк-бериллиевых люминофоров может значительно изменяться от условий изготовления, как от содержания активатора — марганца (рис. 137), так и температуры прокаливания (рис. 138).

Температурные условия прокаливания согласно патентным данным вообще колеблются в широких пределах (700—1600°), длительность обычно — много часов при 1200°.

Силикаты магния. Ортосиликат магния, активированный марганцем $Mg_2SiO_4 \cdot Mn$ и известный в литературе (Рупп [20]) как Mangansilikat, светит ярким красным светом [2]. Кроме того, предложены смеси с $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ и $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ [2], дающие свет, близкий к белому. Как люминофор, $Mg_2SiO_4 \cdot Mn$ очень мало изучен. Рекомендуемая температура прокаливания —1250°, 1 час Mn = 2% [2].

Ивазе [243] синтезировал метасиликат магния и изучал его катодолюминесценцию. Из активаторов действенными оказались: Bi (1%) — розовый, Cu (0,1%) — сине-зеленый, Sb (1%) — оранжево-желтый, Sm (0,01%) — оранжевый, U (1%) — зеленый, все малоинтенсивны. Наилучший эффект дал Mn. Излучение $MgSiO_3 \cdot Mn$ зависит от содержания Mn и температуры прокаливания, изменяясь от оранжево-желтого до интенсивно красного.

Наилучшая концентрация 0,48% Mn (красное свечение). Двойной силикат (диопсид) $(CaMg)(SiO_3)_2 \cdot Mn$ при 0,13% Mn дает свечение с $\lambda \approx 521$—662 mμ.

---

[1] Австрал. пат. 1037 6, 105810 (1938), канад. пат. 385365 (1939). О смеси $Zn_2SiO_4 + ZrSiO_4$ см. ам. пат. 2171145 (1939).

[2] Англ. пат. 492296 (1938), ам. пат. 2141905 (1938), франц. пат. 49034 доп. к 820886 (1939), англ. пат. 507639 (1939).

[3] Герм. пат. 654335 (1939).

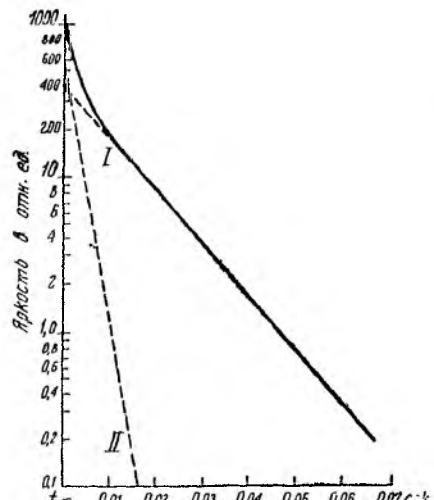


Рис. 135. Затухание катодолюминесценции желтого $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ как сумма двух процессов ватухания по Мартину и Хедрику:

I — для длительного процесса, *II* — для мгновенного процесса.

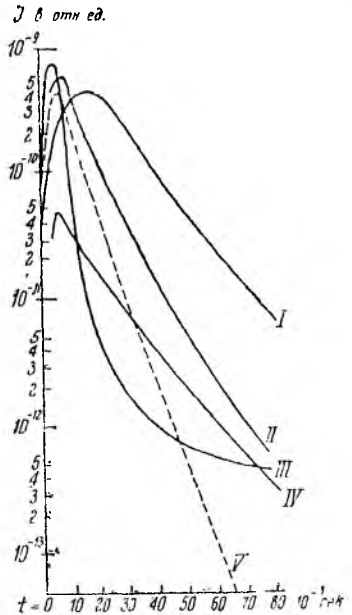


Рис. 136. Затухание фотолюминесценции некоторых силикатов при возбуждении их ртутной дугой ($i = 1$ А) по Джонсону и Дэвису:

I — $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, *II* — $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ (желтый), *III* — $ZnSi_2O_5$ Mn (5% Mn), *IV* — $Cd_2SiO_4 \cdot Mn$, *V* — $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$ (красный).

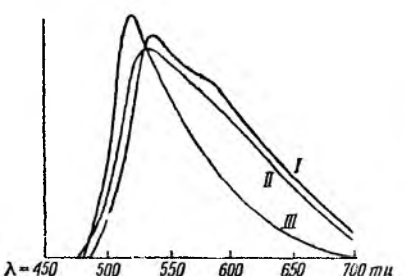


Рис. 137. Зависимость спектрального распределения катодолюминесценции сложного $ZnBeSiO_4$-люминофора от содержания активатора по Леверенцу и Зейтцу. Температура прокаливания—1200°:

I — $ZnO \cdot 2BeO \cdot 3SiO_2 \cdot Mn$-люминофор с 0,5% Mn, *II* — тот же люминофор с 1% Mn, *III* — он же с 3% Mn.

Силикаты кальция. Метасиликат кальция, активированный марганцем $CaSiO_3 \cdot Mn$, тоже был недавно предложен [1]. Для получения его $CaCO_3$ и SiO_2 (последний в виде геля) смешиваются в количествах, отвечающих формуле $CaSiO_3$ (допускаются отступления от формулы порядка 10%). К смеси добавляют воды и образовавшуюся пасту смешивают с раствором $Mn(NO_3)_2$ с таким расчетом, чтобы в конечном продукте содержалось 0,5% Mn, сушат при 180° в течение 1 часа и прокаливают сначала 30 мин. при 1000°, затем 1 час при 1250° при доступе воздуха. Ивазе и Иимори [243] указывают, что $CaSiO_3 \cdot Mn$ с 0,03% Mn прокаленный при 800° катодолюминесцирует желтым светом.

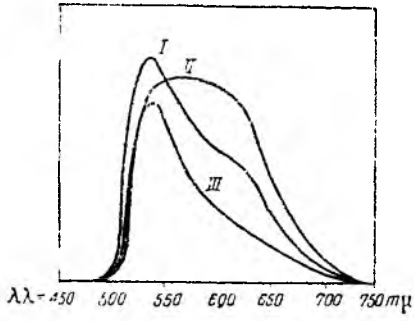


Рис. 138. Изменение спектрального распределения катодолюминесценции сложного $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$-люминофора от температуры прокаливания по Леверенцу и Зейтцу. Время прокаливания 60 сек.:

I — $9ZnO \cdot BeO \cdot 6SiO_2 \cdot Mn$ — 8%, температура прокаливания 1200°; *II* — тот же люминофор, прокаленный при 1250°; *III* — он же, прокаленный при 1100°.

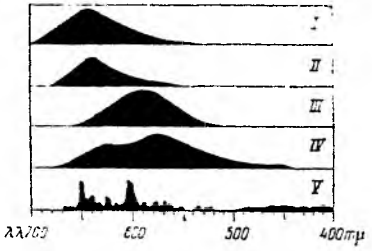


Рис. 139. Спектры катодолюминесценции силикатных люминофоров по Ивазе:

I—$Mg_2SiO_4 \cdot Mn$—0,03%, температура прокаливания 1000°; *II* —тот же люминофор, прокаленный при 800°; *III* — $[CaMg][SiO_4] \cdot Mn$; *IV*—$Ca_2SiO_4 \cdot Mn$—0,06%, температура прокаливания 800°.

Прочие силикаты. Катодолюминесценция различных метасиликатов, активированных 0,1 *г* Nd_2O_3 на 2,0 *г* растворителя, была

Таблица 43

Катодолюминесценция некоторых метасиликатов по Ингль и Гопкинсу

Люминофор	Цвет свечения флуоресценции	Характер флуоресценции	Фосфоресценция
$BeSiO_3 \cdot Nd$	Бледножелтый	Малая	Практически отсутствует
$MgSiO_3 \cdot Nd$	Желтовато-розовый	Яркая	Прекрасная
$CaSiO_3 \cdot Nd$	Пурпурный	Очень яркая	Очень хорошая
$ZnSiO_3 \cdot Nd$	Пурпурный	Очень яркая	Очень хорошая
$SrSiO_3 \cdot Nd$	Голубой	Яркая	Очень хорошая
$CdSiO_3 \cdot Nd$	Пурпурный	Хорошая	Хорошая
$BaSiO_3 \cdot Nd$	Голубой	Хорошая	Хорошая
$SiO_2 \cdot Nd$ ($HgSiO_3 \cdot Nd$?)	Желто-зеленый	Яркая	Прекрасная

[1] Англ. пат. 469776 (1938).

изучена Ингль и Гопкинсом [191] при температуре прокаливания 1200° и длительности 30 мин. (табл. 43).

Шлемером [380] также была изучена катодофлуоресценция ряда силикатов, получающихся сплавлением SiO_2 с соответствующим фторидом. Только силикат лития был получен прокаливанием смеси $Li_2O + SiO_2$. Температура прокаливания 1700°, для $Na_2Si_2O_5$ — 1500°, для $4MgO \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$ 1400°. Время прокаливания 30 мин., для литиевой соли 15 мин. Данные представлены в табл. 44.

Таблица 44

Свечение силикатных катодолюминофоров по Шлемеру

№ по пор.	Люминофор	Концентрация активатора, *г* на 1 *г* люминофора	Цвет свечения	Интенсивность
1	$Zn_2SiO_4 \cdot Mn$	0,0001	Зеленый	5
2	$Zn_2SiO_4 \cdot Mn$	0,001	»	6
3	$Zn_2SiO_4 \cdot Mn$	0,01	»	6
4	$Zn_2SiO_4 \cdot Mn$	0,05	»	5
5	$Li_4SiO_4 \cdot Cu$	0,0001	Сине-фиолетовый	3
6	$Li_4SiO_4 \cdot Mn$	0,001	Красно-коричневый	5
7	$Ca_2SiO_4 \cdot Cu$	0,0001	Синий	5
8	$Ca_2SiO_4 \cdot Mn$	0,001	Зеленый	6 [1]
9	$Mg_2SiO_4 \cdot Mn$	0,001	Коричнево-красный	6
10	$Mg_2SiO_4 \cdot Cu$	0,0001	Зеленый	3
11	$Na_2Si_2O_5 \cdot Cu$	0,0001	Голубой	3
12	$Na_2Si_2O_5 \cdot Cr$	0,0001	Фиолетовый	2
13	$Na_2Si_2O_5 \cdot Mn$	0,001	Коричневый	2
14	$MgO \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$	0,0001	Голубовато-белый	5

От рентгеновых лучей сильно люминесцируют и аналоги виллемита, в которых цинк частично или полностью заменен марганцем, а именно, трустит $ZnMnSiO_4$ и тефроит Mn_2SiO_4. Кроме того, трустит под ультрафиолетовыми лучами дает флуоресценцию от зеленого до оранжевого цвета, обладая полосой 620—540 mμ с максимумом около 530 mμ или 575 mμ. Фосфоресценция его имеет полосу 560—510 mμ. Анализы этих минералов показали для тефроита следы Ag, Cu, Pb, Fe, для трустита Cu, Bi, Fe, возможно Pb (Либиш) [263].

Вообще в очень многих люминофорах (силикаты, сульфиды, возможно — фториды), щелочноземельные металлы и цинк могут быть в переменных количествах замещены марганцем.

§ 5. Вольфраматы и молибдаты

Молибдаты и вольфраматы относятся к большому классу кристаллолюминофоров Видемана и обладают той особенностью, что очень интенсивное свечение вызывается также рентгенолучами [2]. Большинство из них не плохо возбуждается и катодными лучами, но к видимому и ультрафиолетовому свету они мало чувствительны. Гасящий трибоэффект обычно отсутствует.

[1] Зависит, как у $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, от быстроты охлаждения.

[2] Герм. пат. 237015 (1910); 242129 (1911); 229824 (1910), англ. пат. 175428 (1920); 190792 (1921); 190201 (1921).

В течение довольно долгого промежутка времени эти рентгенолюминофоры считались чистыми люминофорами, свечение которых не зависит от наличия активирующих примесей. Действительно, молибдат кальция показывает при очень чистом состоянии (при комнатной температуре) желтоватое свечение, а вольфрамат — интенсивную голубую рентгенофлуоресценцию. По данным Пошеттино природный шеелит фотолюминесцирует оранжевым светом.

Однако Тьен-Гуан-Цао [88] считает причиной остаточной флуоресценции $CaWO_4$ наличие следов рения. Кроме того, в вольфрамате всегда присутствуют молибден и тантал. Согласно же наблюдениям Тиде и Людерса [415], катодофлуоресценция вызывается при активировании соединениями с родственной кристаллической решеткой, что вполне допустимо для Re, Mo, а возможно и для Ta. Поэтому вполне вероятно, что остаточная флуоресценция RWO_4 принадлежит еще невыделенным активаторам, а не самой молекуле.

У вольфраматов свечение известно для $MgWO_4$, $CaWO_4$, $SrWO_4$, $BaWO_4$, $ZnWO_4$, $CdWO_4$. Более или менее изучены лишь вольфраматы щелочных земель и кадмия. Они получаются осаждением соответствующей металлической соли вольфраматами натрия или аммония с последующим переводом осадка в кристаллическое состояние. Перевод в кристаллическое состояние достигается прокаливанием в присутствии плавней при относительно низкой температуре, не превышающей 1000°. В качестве плавней обычно применяют галоидные соли металлов первой, а иногда и второй группы. После прокалки плавни, как и при ZnS, отмываются.

Однако люминесцирующие препараты можно также получить и мокрым путем, оставляя $CaWO_4$ медленно кристаллизоваться в течение долгого времени на дне раствора. Осажденные при 100° препараты показывают уже явственную люминесценцию, поэтому плавни здесь не играют, как у сульфидов щелочноземельных металлов, роли усилителя той или иной полосы свечения [422].

Общий метод получения вольфраматов — прокаливание соответствующего хлорида с вольфраматом натрия при температуре красного каления при избытке поваренной соли (плавень). Для этого требуются следующие количества веществ (из расчета на безводные продукты):

№ 219 $MgWO_4$

$MgCl_2$	2,0
Na_2WO_4	1,0
NaCl	2,0

№ 220 $CaWO_4$

$CaCl_2$	7,0
Na_2WO_4	2,0
NaCl	4,0

№ 221 $SrWO_4$

а) $SrCl_2$	7,0
Na_2WO_4	2,0
NaCl	4,0
б) $SrCl_2$	2,0
Na_2WO_4	1,0
NaCl	2,0

№ 222 $BaWO_4$

$BaCl_2$	7,0
Na_2WO_4	2,0
NaCl	4,0

№ 223 $ZnWO_4$

$ZnCl_2$	2,0
Na_2WO_4	2,0
NaCl	2,0

№ 224 $CdWO_4$

$CdCl_2$	1,0
Na_2WO_4	4,0
NaCl	16,0

Осаждением легко получаются лишь вольфраматы Ca, Sr, Ba и отчасти Zn и Cd, тогда как вольфрамат магния довольно хорошо растворим в воде. Он кристаллизуется с 7 и 3 молекулами воды и

лучше всего получается смешением концентрированных растворов ацетата магния с вольфраматом натрия или аммония и последующим осаждением тригидрата $MgWO_4 \cdot 3H_2O$ спиртом. Другой метод заключается в кипячении суспензии WO_3 и MgO в воде. Вольфраматы же кальция, стронция и бария получаются обычной реакцией осаждения. Они мало растворимы в воде; так, растворимость при 15° для $SrWO_4$ 1 : 700, для $BaWO_4$ 1 : 500. Менее всего растворим $CaWO_4$.

Вольфрамат кальция. $CaWO_4$ по де-Шультену (№ 225) получается при прибавлении по каплям раствора 3,5 *г* Na_2WO_4 в 100 *мл* воды к нагретому на водяной бане раствору 100 *г* $CaCl_2$ (безводного) в 3000 *мл* воды, подкисленному 1 *мл* соляной кислоты. Получающиеся кристаллы не свободны от WO_3 и имеют размер около 0,06 *мм*. См. также патент Тиде [1].

По Римеру $CaWO_4$ осаждают из раствора вольфрамата аммония нитратом или хлоридом кальция и прокаливают при температуре не свыше 1000°. При прокаливании смеси $WO_3 + CaCO_3$ получался неоднородный продукт. Все изложенные методы, даже в том случае, когда исходят из продажных чистейших вольфраматов аммония и натрия, дают продукт, обладающий послесвечением, в то же время для очень многих целей необходим люминофор только флуоресцирующий. По Шеппарду послесвечение люминофора вызывалось возможно примесью WO_2 или коллоидальных соединений вольфрама, поэтому с целью разрушения подобного рода веществ он рекомендует примеси соединений серы, способных к окислению (Na_2S, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$). Им применялся и обратный прием — окисление посредством MnO_2, вводились молибдаты и вольфраматы (до 3%) [2].

Все эти противоречивые данные были выяснены работой Шлееде и Тьен-Гуан-Цао [347]. Прежде всего ими было изучено влияние Mo. Свежеосажденный $CaWO_4$ смешивался с возрастающими количествами раствора $CaMoO_4$ (последний немного растворим в воде) от $^1/_{24000}$ до $^3/_{100}$. Вольфрамат сушился и прокаливался. При содержании 1 : 100 молибдата послесвечение действительно исчезало, но одновременно ухудшалась флуоресценция. Только кристаллизация через паравольфрамат аммония путем выпаривания растворов дала в первой кристаллизации почти полное освобождение. Уже в этом случае обратный переход через Na-, Li-, K-соли не давал возвращения фосфоресценции. Исследование маточного раствора показало наличие Mo и As, в концентрации десятых долей процента. Тьен-Гуан-Цао [88] указывает также, что Cr и Mn в количествах соответственно 1 : 2700 и 1 : 900 гасят флуоресценцию $CaWO_4$.

Дальнейшая проверка путем введения $(NH_4)_3AsO_3$ в количествах 1 : 24 000, 1 : 810, 1 : 2700, 1 : 900, 1 : 300, 1 : 100 показала, что в данном случае мышьяк является флуорогеном, а с изменением концентрации дает также и фосфоресценцию. Аналогичное влияние оказывали сурьма и молибден, дававший при 1 : 27 000 небольшое усиление.

---

[1] Герм. пат. 353075 (1922).

[2] Ам. пат. 1532782, 1532783 (1925); 1602593, 1602594 (1926).

Чистый неактивированный $CaWO_4$ светит голубым светом и имеет полосу излучения $\lambda_{max} \approx 480$ mμ. Эта полоса обычно выступает и при свечении активированных люминофоров. Длительность свечения

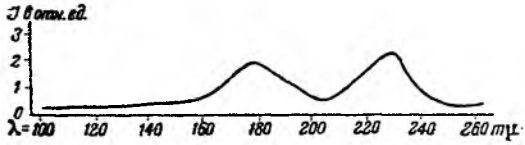


Рис. 140. Спектральное распределение возбуждения $CaWO_4$ в шумановской области ультрафиолета по Бизу.

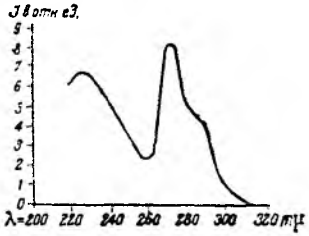


Рис. 141. Спектральное распределение возбуждения $CaWO_4$ в близком ультрафиолете по Бизу.

чистого $CaWO_4$ порядка $10^{-4} — 10^{-5}$ сек. Ртутная линия $\lambda = 365$ mμ возбуждает свечение плохо, $\lambda = 254$ mμ — довольно хорошо.

Область возбуждения фотолюминесценции $CaWO_4$ была изучена

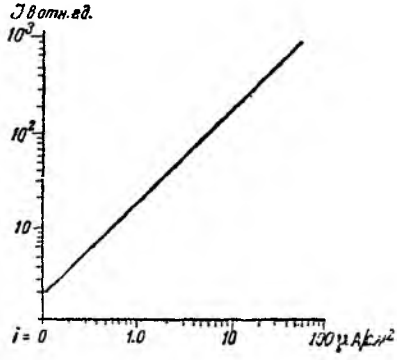


Рис. 142. Зависимость интенсивности катодолюминесценции $CaWO_4$ от напряжения по Ноттингэму. Напряжение на аноде 5 kV, напряжение на катоде 4,3 kV.

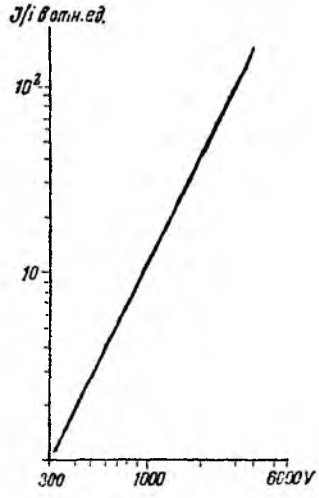


Рис. 143. Зависимость световой отдачи катодолюминесценции $CaWO_4$ от напряжения по Ноттингэму.

Бизом [151] как в шумановской области ультрафиолета (рис. 140), так и в более близкой (рис. 141). Из этих данных видно, что светом $\lambda > 320$ mμ $CaWO_4$ не возбуждается. Затухание катодолюминесцен-

ции $CaWO_4$ было исследовано Ноттингэмом, получившим, кроме того, линейную зависимость интенсивности свечения от напряжения и плотности тока при логарифмической координатной сетке (рис. 142 и 143). Гротер [219] производил исследование зависимости уставания катодолюминесценции $CaWO_4$ от напряжения и частоты тока. Его данные приведены на рис. 144 и 145.

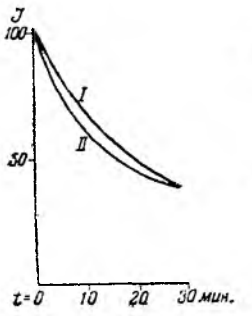


Рис. 144. Зависимость уставания катодолюминесценции $CaWO_4$ от напряжения при плотности тока 16 $\mu A/см^2$:

I — при анодном напряжении 4 kV; *II* — при анодном напряжении 6 kV.

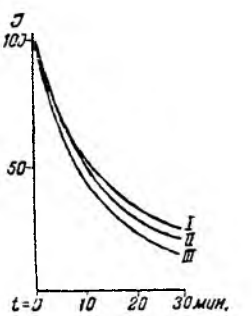


Рис. 145. Зависимость уставания катодолюминесценции $CaWO_4$ от частоты по Гротеру. Анодное напряжение 1,6 kV, сила тока 50 μA:

I — для частоты 10 Hz, *II* — для частоты 25 Hz, *III* — для частоты 50 Hz.

В одном из последних японских патентов в качестве активатора также рекомендуется рений[1]. Кроме того, имеется советский патент, посвященный изготовлению $CaWO_4$. По этому патенту $CaWO_4$ получается сплавлением с содой минерала вольфрамита и осаждением полученного насыщенного раствора Na_2WO_4 при помощи $CaCl_2$. Полученный осадок активируется окисью олова в количестве 0,01—0,5% и прокаливается в муфельной печи. Свечение люминофора — беловато-фиолетовое [2].

Ввиду того, что по этому методу исходят из полиметаллического сырья (вольфрамит) и полученный Na_2WO_4 без всякой очистки пускается в работу, получение люминофоров стабильного качества весьма затруднительно.

На химико-фармацевтическом заводе им. Семашко рентгенолюминесцирующий $CaWO_4$ изготовляют из вольфрамата аммония и хлорида кальция. Вольфрамат аммония готовится на самом заводе нейтрализацией и затем при нагревании осаждается $CaCl_2$. Промытый $CaWO_4$ смешивается с плавнями $Na_2HPO_4 + NaCl$ и подвергается прокалке при температуре 900—1000° в газовой печи в гессенских тиглях, после чего измельчается, промывается и сушится (см. также авторское свидетельство Булгач и Цитрин [3]). По авторскому свидетельству Барташева, Сукневича и Тренке $CaWO_4$ активируют при прокаливании B_2O_3 или борными солями [4].

Влияние различных активаторов на люминесценцию представлено в табл. 45.

По одному из последних патентов [5], для ртутной люминесцентной лампы применяют изоморфную смесь (Ca, Pb) WO_4 с 4—7% $PbWO_4$.

---

[1] Яп. пат. 110787 (1935).
[2] Сов. пат. 5013 (1928).
[3] Авт. свидет. СССР 46790 (1936).
[4] Авт. свидет. СССР, 43798 (1935).
[5] Австр. пат. 152760 (1938); англ. пат. 485875 (1938).

Активация вольфрамата кальция свинцом, особенно для катодолюминофоров, становится в последнее время весьма популярной. Так, по одному из патентов [1] вводят от 2,5 до 6,5% $PbWO_4$, по другому [2] 0,5—2% PbO при содержании CaO на 1—10% большем, чем отвечающее формуле $CaWO_4$. Также рекомендуется смесь 21 ч. CaO, 70 ч. WO_3 и 0,5—1,5 ч. $Pb(CH_3COO)_2$ прокаливать совместно для получения люминофора [3].

По данным Сервиня [395], вольфрамат кальция, активированный следами серебра (0,001 Ag), дает люминесценцию (от катодных лучей и крайнего ультрафиолета) синего и голубого цвета [4]. Для $CaWO_4 \cdot Ag$ наблюдается широкая полоса с $\lambda_{max} = 528$ mμ. Препарат флуоресцирует, свечение зависит от температуры и исчезает полностью при 400°.

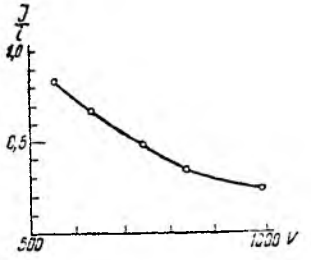


Рис. 146. Зависимость рентгенолюминесценции $CaWO_4$ от напряжения и силы тока по Гюнтершульце и Герлаху.

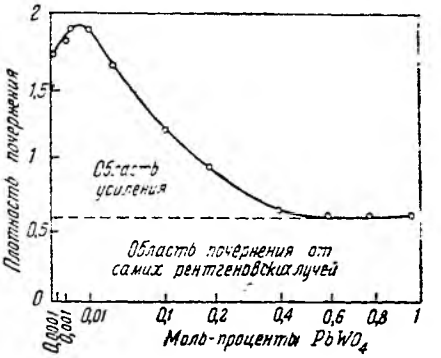


Рис. 147. Зависимость плотности почернения при рентгенофлуоресценции $CaWO_4 \cdot Pb$ от содержания активатора по Суинделлсу (расстояние от трубки 1 м, экспозиция 2 сек.).

При активации самарием (0,01) получается яркая оранжево-красная фосфоресценция. Излучение мало чувствительно к повышению температуры, цвет зависит от содержания Sm. В смеси с $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ получается излучение, по спектральному характеру аналогичное солнечному свету.

Рандалл [488а] исследовал люминесценцию $CaWO_4$ (чистого и активированного самарием) при —180°. Чистый вольфрамат дает излучение с $\lambda_{max} = 435$ mμ; у $CaWO_4 \cdot Sm$ при низких температурах выступает синяя полоса чистого $CaWO_4$.

Гюнтершульце и Герлах [222], испытывая рентгенолюминесценцию $CaWO_4$, нашли, что отношение силы света люминесценции $CaWO_4$ к силе тока рентгенотрубки, т. е. своеобразный коэфициент световой отдачи, понижается с повышением вольтажа для напряжений 500—1000 V (рис. 146).

Карлик исследовала сцинтилляцию $CaWO_4$ от α-лучей. Яркость свечения пропорциональна остаточной длине пробега (Restreichweite)

[1] Франц. пат. 833408 (1939); англ. пат. 498370 (1939).
[2] Герм. пат. 666086 (1939).
[3] Англ. пат. 494299 (1939).
[4] Ам. пат. 2184274 (1939).

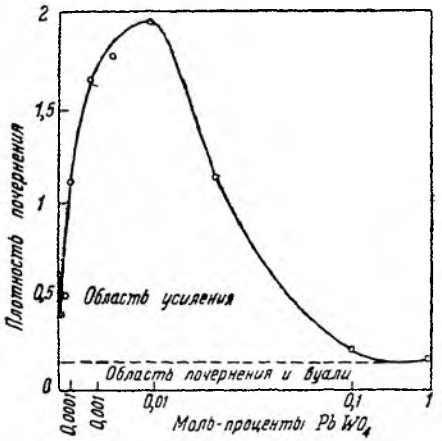


Рис. 148. Зависимость плотности почернения при рентгенолюминесценции $CaWO_4$ · Pb от содержания активатора по Суинделлсу (расстояние от трубки 30 *см*, экспозиция 10 сек., по истечении 15 сек. по окончании облучения, контакт с фотопленкой 5 мин.).

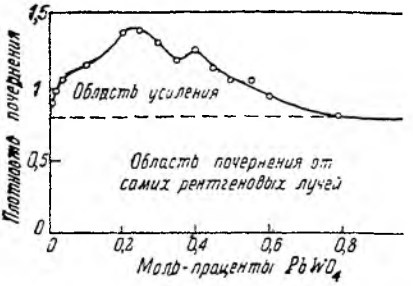


Рис. 149. Зависимость плотности почернения при рентгенофлуоресценции $SrWO_4$ · Pb от содержания активатора по Суинделлсу (расстояние от трубки 1 *м*, экспозиция 3,5 сек.).

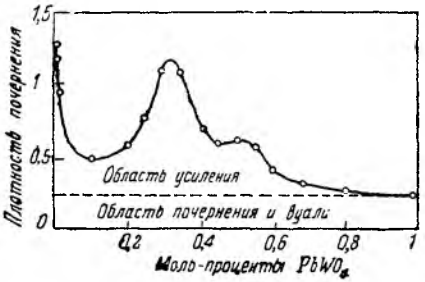


Рис. 150. Зависимость плотности почернения при рентгенофосфоресценции $SrWO_4$ · Pb от содержания активатора по Суинделлсу (расстояние от трубки 30 *см*, экспозиция 75 сек. по истечении 15 сек. по окончании облучения, контакт с фотопленкой 5 мин.).

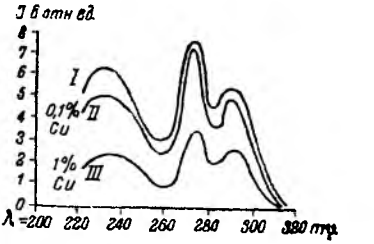


Рис. 151. Изменение интенсивности возбуждения $CaWO_4$ от примеси меди по Бизу:

I — 0% Cu, *II* — 0,1% Cu, *III* — 1,0% Cu.

Таблица 45

Свечение вольфрамата кальция [1]

Активатор	Цвет свечения	Содержание активатора	Спектр излучения в mμ	Вид люминесценции	Автор [1]
As	Голубой	1:2700—1:24 000	500	Рентгенолюминесценция	Шлеедо, Тьси Гуан, Цао
Mo	»	0,001	—	Рентгенолюминесценция	
Ag	»	0,00005	—	Терморентгенолюминесценция, катодолюминесценция	Ковальский
	»	0,001	528		Сервинь
Mn	»	0,0002	623 — 425	Катодофосфоресценция	Дукка
U	»	0,0002	562 — 423	Катодофосфоресценция	Дукка
Bi	Зеленый	0,00005	590 — 540	Терморентгенолюминесценция, катодофосфоресценция	Ковальский
		0,0002			Дукка
Cu	»	0,0002	622 — 540	Катодофосфоресценция	Дукка
Cd	Голубой	0,0002	582—565, 555—539, 481—472, 442—433, 433—426	Катодофосфоресценция	Дукка
Ni	»	0,0005	—	Терморентгенолюминесценция	Ковальский
Sn(?)	Фиолетовый	0,001	—	Рентгенолюминесценция	Богословский
Pb	»	0,08—0,18	весь видимый спектр, λ_{max} = 460	Рентгенолюминесценция	Суинделлс
Pr	Оранжевый	—	650 и др.	Катодофосфоресценция	Де-Роден
Sm	Оранжево-красный	0,01	790, 710, 607, 599	Катодофосфоресценция	Де-Роден
	Красный [2]			Флуоресценция	Сервинь
Eu	Оранжевый	—	614	Катодофосфоресценция	Де-Роден
Tb	Желтый, зеленый	—	740, 782, 621, 597, 588, 551, 589, 545, 487, 485, 435	Катодофосфоресценция	Де-Роден
Er	Зеленый, желтовато-зеленый [2]	0,01	—	Катодофосфоресценция	Сервинь
				Флуоресценция	—
Dy	Желтый [2]	—	—	Флуоресценция	—
Ca	Ультрафиолетовый [2]	—	—	Флуоресценция	—

[1] По данным Дукка [83], Ковальского [263], Суинделлса [404], де-Родена [341], Сервина [394], Шлееде, Цао [377]

[2] Бельг. пат. 424651, 424652 (1938).

α-лучей, достигая в очень малом зерне величины насыщения. Затем вольфрамат кальция очень мало разрушается от α-частиц, что является существенным отличием от сцинтилляции при сульфиде цинка [253].

Вольфрамат стронция. Из прочих вольфраматов изучался $SrWO_4$, активирование которого производится свинцом, дающим изоморфные смеси $PbWO_4$ с $CaWO_4$ и $SrWO_4$. Суинделлс получал вольфраматы следующим образом. Кипящие растворы щелочноземельных солей с примесью свинца приливались к кипящему раствору вольфрамата натрия. Осадок промывался, сушился, смешивался с 15% NaCl и прокаливался в фарфоровом тигле около 1000° 15 мин. Затем плавень отмывался водой. Вольфраматы оставались в виде мелкокристаллического порошка. Исследовался также и $BaWO_4Pb$, но оказалось, что он обладает слабой люминесценцией. Условия испытаний — 60 kV, 2 mA [405].

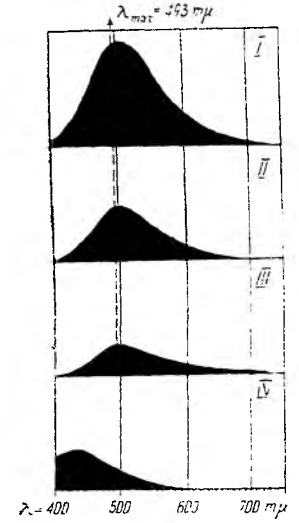


Рис. 152. Спектры люминесценции некоторых вольфраматов по Зейтцу:

I — $MgWO_4$, *II* — $CdWO_4$, *III* — $ZnWO_4$, *IV* — $CaWO_4$.

Для $SrWO_4$ действенным оказался, как активатор, свинец в количестве 0,01 моль процента $PbWO_4$ на 1 моль $SrWO_4$ (рис. 147—150). При этом более высокие концентрации $PbWO_4$ по данным Суинделлса производят сильное повышение как флуоресценции, так и фосфоресценции $SrWO_4$. Оптимум находится при 0,2—0,4 моля процента.

Вольфрамат магния. По исследованиям Шнабеля [387] вольфрамат магния катодолюминесцирует розовым или голубовато-розовым светом.

По данным Биза [151] чистый $MgWO_4$ флуоресцирует от глубокого ультрафиолета ($\lambda\lambda_{max} = 280{,}315$ mμ) бледноголубым светом. Интенсивность возбуждения флуоресценции очень сильно зависит от содержания меди как нежелательной примеси. Если еще 0,1% Cu более или менее терпим, то при 1% сильно понижается люминесценция (рис. 151). В последнее время [1] предложен основной вольфрамат магния состава Mg_2WO_5, активированный Cd, Pb, Bi, Th, Ce в количестве от 0,05 до 0,5% и веса взятой MgO. Получение производится следующим образом. Смесь MgO и WO_3, взятых в отношении $Mg_2WO_5 = 2MgO \cdot WO_3$, нагревается при 150° до перехода желтого цвета смеси в белый, затем температура медленно поднимается до 850—900°, препарат охлаждают и потом опять нагревают медленно до 1150°, после чего понижают температуру до

[1] Австрал. пат. 105846, 106085 (1939); также по индийскому пат. 25762 (1939) избыток MgO или ZnO согласно формуле: $a \cdot WO_3 + a\,(1 + x)$, если $x > 0{,}05$. Данные в граммолях. По ам. пат. 2180734 (1939) $MgWO_4$ прокаливают при 900—1000° с $NaNO_2$ или $LiNO_2$.

1000°, держат некоторое время и охлаждают [1]. Время затухания $MgWO_4$ по Джонсону и Дэвису [377] $2 \cdot 10^{-4}$ сек. Спектры некоторых вольфраматов по Леверенцу и Зейтцу [248] приведены на рис. 152.

Вольфрамат кадмия. Вольфрамат кадмия обладает прекрасной катодо- и рентгенофлуоресценцией, видимо, независящей от присутствия активатора. По сообщению Тиде [416], Добишеку удалось получить фосфоресцирующий $CdWO_4$, что, повидимому, было достигнуто введением его в какую-то стекловидную массу. По фотографическому действию он немного уступает $CaWO_4$, будучи, таким образом, универсальным люминофором.

Данные о цвете люминесценции несколько противоречивы. По Шлееде свечение желто-зеленое, почему $CdWO_4$ был рекомендован для просвечивающих рентгеноэкранов [2]. По Катаеву свечение ближе к голубому. Возможно, что эти разногласия зависят от чистоты препарата и присутствия марганца. По имеющимся данным, спектр состоит из двух полос: синей с $\lambda = 480$ mμ и более слабой желтой, видимо, зависящей от присутствия марганца.

Впервые $CdWO_4$ был предложен Руберти [356]. Арденне считает, что он обладает превосходной светоотдачей, с послесвечением порядка 10^{-5} сек. Об изготовлении имеются лишь самые отрывочные данные и патентные описания. Из водных растворов $CdWO_4$ осаждается в виде дигидрата. По патенту Ива [3] вольфрамат калия и нитрат кадмия растворяют и осаждением получают $CdWO_4$, который смешивают с $CaCO_3$, нагревают вблизи температуры разложения последнего, затем промывают разбавленными кислотами, аммиаком и сушат.

В последнее время предложены смешанные (Mg, Cd) WO_4 люминофоры [4], получаемые смешением 1 моля CdO с 2 молями WO_3 и прокаливанием смеси в течение 1 часа при 1000° в окислительной атмосфере. Затем препарат растирают, смешивают с 1,0—1,1 моля MgO, прокаливают 1 час при 1150° до отсутствия окраски, опять тонко измельчают, смешивают с 0,1 моля MgO и прокаливают при 1000°. Можно поступать и обратно, т. е. исходить из MgO и добавлять CdO. Активируют следами свинца. Люминофор предназначен для газосветных ртутных люминесцентных ламп высокого давления.

Вольфрамат цинка. По неопубликованным и требующим подтверждения данным А. Е. Любанского $ZnWO_4$ обладает весьма интенсивным свечением. Из водных растворов $ZnWO_4$ осаждается в виде моногидрата, по Энделлу [190] прекрасно светит от лучей радия. Шлемер [379] получал катодолюминесцирующий $ZnWO_4$. Запатентовано применение $ZnWO_4$ для телевизорных экранов [5].

---

[1] О применении $MgWO_4$, $ZnWO_4$, $CdWO_4$ см. англ. пат. 469732, 469913 (1939).
[2] Ам. пат. 1648510 (1926).
[3] Япон. пат. 102717 (1933).
[4] Англ. пат. 504354 (1939), инд. пат. 25763, 27763 (1939). О смеси $CdWO_4+MgSiO_3$ см. ам. пат. 2182860 (1939).
[5] Англ. пат. 456561 (1936).

Для этого цинк перегоняется, растворяется в азотной кислоте и нейтрализуется аммиаком. Полученный $Zn(OH)_2$ фильтруется и промывается. Затем приготовляется вольфрамовая кислота, получаемая кристаллизацией паравольфрамата аммония, с удалением маточного раствора, последующим промыванием кристаллов, кипячением в течение 4 час. с царской водкой и фильтрацией с промыванием. Вольфрамовая кислота при нагревании с $Zn(OH)_2$ образует $ZnWO_4$, который получается, как утверждается в патенте, очень чистым (0,000001 загрязнений), и тогда люминесцирует голубовато-белым светом. В последнее время Рандалл [1] рекомендует для неоновых (внутри) или ртутных (снаружи) люминесцентных ламп применять $ZnWO_4$, активированный свинцом. Амезедер [144] указывает на белую рентгенолюминесценцию $ZnWO_4$.

Молибдаты получаются обычно почти теми же методами, что и вольфраматы. Их можно получать либо сплавлением соответствующих хлоридов с Na_2MoO_4 и NaCl, либо предварительно получать осаждением соответствующий молибдат и прокаливанием с NaCl, переводить его в кристаллическое состояние. По первому варианту пользуются следующими количествами веществ:

№ 226 $CaMoO_4$		**№ 228 $BaMoO_4$**		**№ 230 $CdMoO_4$**	
$CaCl_2$	2,0	$BaCl_2$	6,0	$CdCl_2$	7,0
Na_2MoO_4	1,0	Na_2MoO_4	2,0	Na_2MoO_4	2,0
NaCl	1,0	NaCl	2,0—4,0	NaCl	6,0.
№ 227 $SrMoO_4$		**№ 229 $ZnMoO_4$**			
$SrCl_2$	2,0	$ZnCl_2$	3,0		
Na_2MoO_4	1,0	Na_2MoO_4	2,0		
NaCl	1,0	NaCl	6,0		

Молибдат магния подобным способом получен быть не может, так как при прокаливании разлагается. Его получают мокрым путем — кипячением суспензии MoO_3 и MgO в воде. Он довольно хорошо кристаллизуется с 5 молекулами воды и при красном калении обезвоживается полностью с разложением; первые же три молекулы теряет при 120°. Молибдат цинка обычно осаждается в безводном виде, но при кипячении с водой дает моногидрат, обезвоживающийся при 100° не полностью. Соли Ca и особенно Sr и Ba довольно плохо растворимы в воде: $SrMoO_4$ 1 : 9600 (17°), $BaMoO_4$ 1 : 7200 (23°).

Свечение молибдатов значительно хуже вольфраматов и более или менее определенно наблюдалось лишь Римером для $CaMoO_4$ (желтоватая флуоресценция). Брюнингхауз, активируя $CaMoO_4$ марганцем, получил беловато-зеленое свечение от катодных лучей с неясно выраженной полосой фосфоресценции $\lambda = 464$ mμ.

$CaMoO_4 \cdot Ag$ по данным Сервиня [394] флуоресцирует голубым светом; спектр состоит из полосы, занимающей всю видимую часть и имеет два максимума $\lambda_{1\,max} = 480$ mμ и $\lambda_{2\,max} = 530$ mμ. $CaMoO_4 \cdot AgSm$ аналогичен $CaWO_4 \cdot AgSm$.

[1] Англ. пат. 472769, 469913 (1937). Комбинация $MgWO_4 + ZnWO_4$ с избытком MgO и ZnO англ. пат. 506165 (1939). О $ZnWO_4$ см. также канад. пат. 384697 (1939).

Затухание вольфраматов ($CaWO_4$, $MgWO_4$) и молибдата кальция, активированных самарием, при возбуждении их ртутной дугой, было изучено Джонсоном и Дэвисом (рис. 153). $MgMoO_4 \cdot Sm$ не дает люминофора. Константы затухания их следующие:

$CaWO_4 \cdot Sm$ . . . . . $\tau = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$ сек.
$CaMoO_4 \cdot Sm$ . . . . . $\tau = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$ »
$MgWO_4 \cdot Sm$ . . . . . $\tau = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ »

Закон затухания экспоненциальный.

Прочие вольфраматы и молибдаты. Из вольфраматов известный интерес представляет вольфрамат бария $BaWO_4$, почти не изученный как люминофор, но обладающий хорошей кроющей способностью. Спеклэн [1] рекомендует его применение наряду с $CaWO_4$ для получения фотоматериалов, высокочувствительных к рентгенолучам. Ван-дер-Бош [2] рекомендует вводить до 55—65% $BaWO_4$ в составы белого свечения для телевизорных экранов. По данным Ингль и Гопкинса [191] $BeWO_4 \cdot Nd$ прокаленный при 1200° в течение 30 мин. дает слабую желтую катодолюминесценцию с очень малым послесвечением. Аналогично ведет себя и $ZnWO_4 \cdot Nd$. Шлемером [379] был исследован целый ряд чистых неактированных молибдатов и вольфраматов с точки зрения их катодолюминесценции. Ни один из исследованных препаратов не показывал послесвечения, исключая вольфрамат мезотория. Результаты наблюдений Шлемера приведены в следующей таблице (табл. 46).

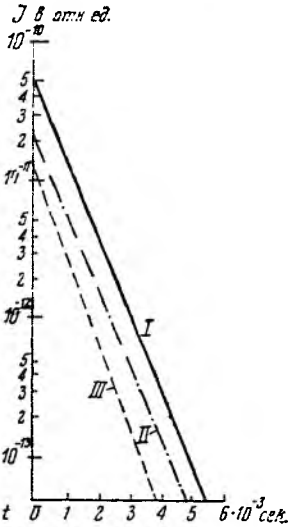


Рис. 153. Затухание фотолюминесценции вольфраматов и молибдатов, активированных самарием при возбуждении их ртутной дугой ($i = 1$ А) по Джонсону и Дэвису:

I — $CaWO_4 \cdot Sm$, *II* — $CaMoO_4 \cdot Sm$, *III* — $MgWO_4 \cdot Sm$.

Таблица 46

Катодолюминесценция вольфраматов и молибдатов по Шлемеру

№ по пор.	Вещество	Цвет свечения	Интенсивность	№ по пор.	Вещество	Цвет свечения	Интенсивность
1	$Li_2O \cdot WO_3$	Голубой	6	4	$SrO \cdot WO_3$	Голубой	3
2	$MgO \cdot WO_3$	»	6	5	$BaO \cdot WO_3$	»	2
3	$CaO \cdot WO_3$	»	6	6	$ZnO \cdot WO_3$	Сине-зеленый	3

[1] Франц. пат. 615932 (1927).
[2] Англ. пат. 444949, 456561 (1936).

№ по пор.	Вещество	Цвет свечения	Интенсивность	№ по пор.	Вещество	Цвет свечения	Интенсивность
7	$CdO \cdot WO_3$	Желто-зеленый	5	13	$CaO \cdot MoO_3$	Желто-зеленый	5
8	$MsThO \cdot WO_3$	(Сине-фиолетовый)	1	14	$SrO \cdot MoO_3$	(Сине-фиолетовый)	1
9	$Li_2O \cdot MgO \cdot 2WO_3$	Сине-зеленый	5	15	$BaO \cdot MoO_3$	То же	1
				16	$MsThO \cdot MoO_3$	»	2
10	$CaO \cdot MgO \cdot 2WO_3$	Синий	6	17	$CaO \cdot MgO \cdot WO_3 \cdot MoO_3$	Беловато-голубой	3
11	$Li_2O \cdot MoO_3$	Сине-фиолетовый	1	18	$Li_2O \cdot MgO \cdot WO_3 \cdot MoO_3$	Синий	3
12	$MgO \cdot MoO_3$	Беловато-голубой	2	19	$2CaO \cdot WO_3 \cdot MoO_3$	Сине-зеленый	4

§ 6. Сульфидные люминофоры

Помимо ZnS · Cu, свечение которого от рентгенолучей было известно довольно давно, рентгенолюминофоры на основе сульфидов металлов II группы были предложены Бардащи [144]. Из чистых щелочноземельных сульфидов по его данным обладает рентгенолюминесценцией лишь CaS·Ag, приготовленный по рецепту: 2,0 *г* CaS, 0,1 *г* K_2SO_4 и 0,0002 *г* Ag. Остальные предлагаемые им люминофоры представляют собой смешанные люминофоры на основе сульфидов щелочных земель и цинка; рецептуры их приводятся в табл. 47.

Вообще Mn дает красное свечение, Bi — беловатое, CdO повышает интенсивность, сульфаты калия и натрия не необходимы. Проверка автором этой книги рецептуры при 1100—1200° дала отрицательный результат.

В последнее время были предложены рентгенолюминофоры на основе сульфида цинка, совершенно не обладающие послесвечением. Одновременно с этим эти люминофоры как обладающие большой световой отдачей были предложены для целей телевидения. Вследствие того, что ZnS · Cu обладает значительным послесвечением, применение его в качестве катодолюминофора для телевизорных экранов оказалось недостаточно удобным. Поэтому было обращено внимание на голубой ZnS · Ag, довольно интенсивный и обладающий малым послесвечением. По данным Леверенца и Зейтца [279] ZnS · Ag обладает даже большей интенсивностью свечения, чем ZnS · Au, ZnS · Cu и ZnS · Mn (рис. 154). Кроме ZnS · Ag также находят применение ZnCdS · Ag с различным содержанием CdS, дающие

цвета свечения от зеленоватого до оранжевого. Наконец, в последнее время находит применение и чистый неактивированный ZnS, о котором будет сказано в конце раздела. Поэтому данная группа катодолюминофоров в последнее время была подвергнута более тщательному изучению поведения их при разных режимах вольтажа, силы тока и т. п.

Мартин и Хедрик [289] исследовали зависимость светового эффекта ZnS · Ag от потенциала катода и плотности тока (рис. 155). Изучением закона высвечивания ZnS · Ag и ZnCdS · Ag занимались Нельсон, Джонсон и Ноттингэм [300], определив зависимость между плотностью тока и временем высвечивания (рис. 156). Они нашли явственный период возбуждения. Гротер [219] исследовал зависимость уставания катодолюминесценции ZnS · Ag от напряжения на аноде (рис. 157) и частоты (рис. 158). Наконец, Леверенц и Зейтц [279] показали зависимость спектрального распределения излучения ZnS · Ag от концентрации активатора (рис. 159), а для ZnCdS · Ag—также и от плавня (рис. 160).

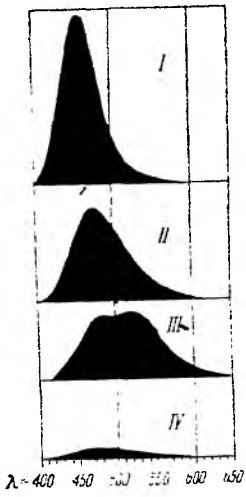


Рис. 154. Спектры катодолюминесценции некоторых ZnS-люминофоров, прокаленных в течение 120 мин. при 940° по Леверенцу и Вейтцу:

I — ZnS · Ag 0,008%, *II* — ZnS · Au 0,002%, *III* — ZnS · Cu 0,001%, *IV*—ZnS · Mn 0,1%.

Главные патенты на получение сульфида цинка, не обладающего послесвечением, принадлежат Леви и Уэсту [1]. Основным требованием является исключительная чистота сульфидов цинка и кадмия. Активация производится Mn или, лучше, Co, Ni, Ag.

Таблица 47

Сульфидные рентгенолюминофоры по Бардащи

№ рецепта	Цвет свечения	Основания						Сера	Крахмал	Плавни			Активаторы			Интенсивность
		CaO	$SrCO_3$	$BaCO_3$	MgO	ZnO	CdO			Na_2SO_4	K_2SO_4	Li_2CO_3	$MnCl_2$	$Bi(NO_3)_3$	Tl_2SO_4	
231	Голубой	2	2	2	2	30	—	7	2	1	1	2	—	2	2	—
232	»	2.8	—	—	—	12	—	6.5	0.75	0,9	0,4	0,5	—	0.5	0.8	Сильная
233	»	—	4	—	—	14	—	2.5	0.75	1	0,5	—	—	1	1	—
234	Белый	—	—	—	—	14	1	4	0.75	1	0.5	—	—	0.5	0.8	Сильная
235	Красный	—	—	—	—	20	—	3	1	1	0,5	—	20	—	—	Сильная

Примечание. Условия изготовления—прокаливание в течение 35 мин при 1500°.

[1] Франц. пат. 774833 (1934), 782648 (1935); ам. пат. 2099023 (1938).

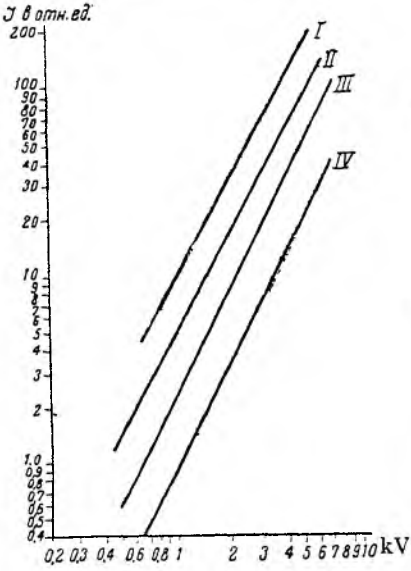


Рис. 155. Зависимость световой отдачи катодолюминесценции ZnS . Ag от потенциала катода и плотности тока по Мартину и Хедрику:

I — 200 μA/см², *II* — 150 μA/см², *III* — 50 μA/см², *IV* — 10 μA/см².

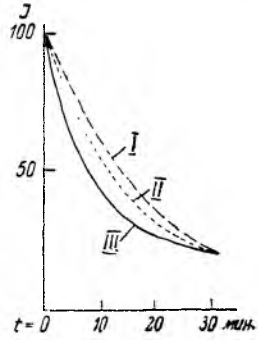


Рис. 157. Зависимость уставания катодолюминесценции ZnS · Ag от напряжения при плотности тока 28 μA/см² по Гротеру:

I — анодное напряжение 6 kV, *II* — анодное напряжение 4 kV, *III* — анодное напряжение 2 kV.

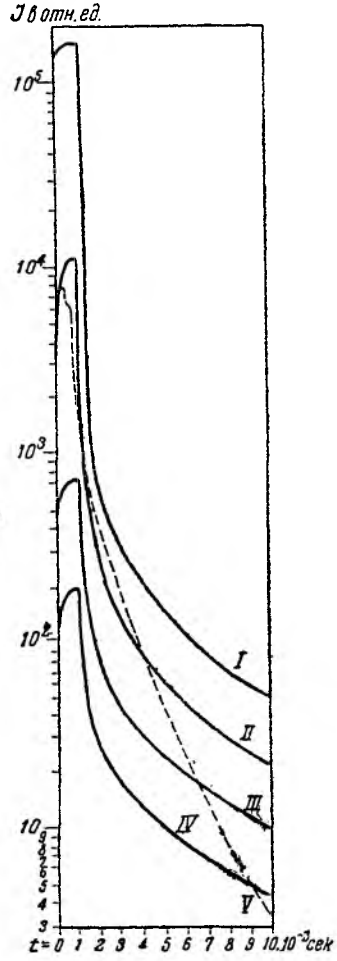


Рис. 156. Зависимость времени высвечивания ZnS · Ag- и ZnCdS · Ag-люминофоров от плотности тока при напряжении 10 kV по Нельсону, Джонсону и Ноттингэму:

I — ZnS . Ag, плотность тока 1180 μA/см², *II* — тот же люминофор, плотность тока 74 μA/см², *III* — он же, плотность тока 1,8 μA/см², *IV* — он же, плотность тока 0,25 μA/см², *V* — (пунктирная кривая) — ZnCdS · Ag, плотность тока 37 μA/см².

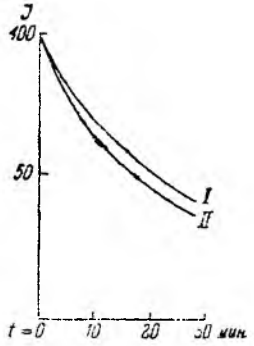


Рис. 158. Зависимость уставания катодолюминесценции ZnS · Ag от частоты по Гротеру, анодное напряжение 1,6 kV, плотность тока 50 μA/*см*²:

I — при частоте 10 Hz, *II* — при частоте 30 000 Hz.

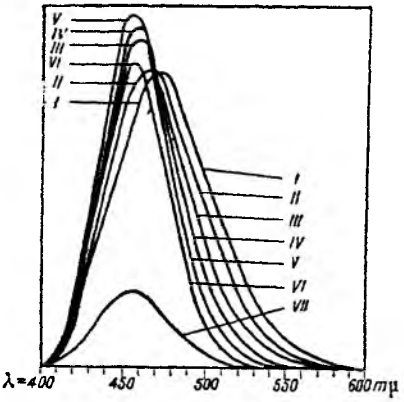


Рис. 159. Спектральные характеристики катодолюминесценции ZnS · Ag-люминофоров в зависимости от содержания активатора по Леверенцу и Зейтцу:

I—0,0% Ag, *II*—0,002% Ag, *III*—0,005% Ag, *IV* — 0,008% Ag, *V* — 0,032% Ag, *VI* — 0,128% Ag, *VII* — 0,512% Ag.

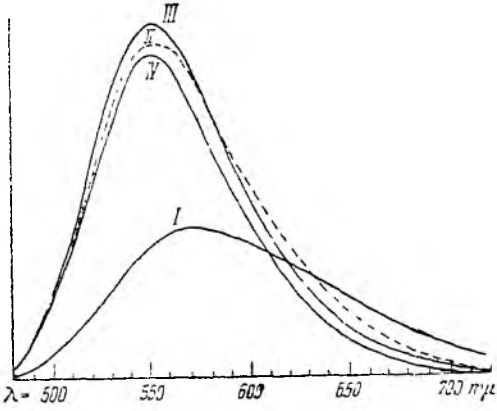


Рис. 160. Спектральные характеристики $Zn_{50}Cd_{50}S_{100}$·Ag-катодолюминофоров в зависимости от активатора и плавня по Леверенцу и Зейтцу, напряжение 6 kV, плотность тока 2 μA/*см*², температура прокаливания 940°, время прокаливания 120 мин.:

I — $Zn_{50}Cd_{50}S_{100}$ · NaCl, *II* — $Zn_{50}Cd_{50}S_{100}$ · $Ag_{0,001\%}$NaCl,
III — $Zn_{50}Cd_{50}S_{100}$ $Ag_{0,01-0,050\%}$ NaCl,
IV — $Zn_{50}Cd_{50}S_{100}$ · $Ag_{0,005\%}$.

Оптимальные концентрации рекомендуются следующие:

Ni	0,000001	: 1,0 ZnS
Ag	0,0001	: 1,0 ZnS
Mn	0,00005	: 1,0 ZnS

Для никеля концентрация не должна превышать 1 : 500 000; в случае применения марганца его комбинируют с серебром и следами никеля; последний служит для уничтожения послесвечения. Сульфид кадмия вводится в количестве от 10 до 40%. В качестве плавня применяется NaCl. Обязательным условием является очистка основания от Fe, Cu, Mn, V, щелочей и щелочных земель. Активаторы вводятся в виде хлоридов. Температура прокаливания 1200—1350°. По аналогичному патенту фирмы Ридель-де-Гаен люминофор без всякого послесвечения получается по следующему рецепту [1]:

№ 236. Растворитель ZnS . . . . . 6900,0 *г*
Вторичный растворитель CdS . . 3100,0 »
Плавень NaCl . . . . . 500,0 »
Активаторы $\begin{cases} AgNO_3 \ldots\ldots & 100\ мл\ 0{,}1\%\text{-ного раствора} \\ Cu \ldots\ldots & 35\ мл\ 0.016\%\ Cu \text{ в составе} \end{cases}$

По патенту Вакенгута 73% ZnS, 27% CdS, 0,01% Ag + Cu. Сходным является патент Маркотта: [2]

№ 237. Растворитель ZnS 60,0
Вторичный растворитель CdS 40,0
Плавни $\begin{cases} NaCl \ldots\ldots & 2{,}5—5{,}0 \\ BaCl_2 \ldots\ldots & 2{,}5—5{,}0 \end{cases}$
Активатор $AgNO_3$ . . . . . 0,00001.

Прокаливать при 900° в течение получаса. Леви и Уэст [488в], анализируя роль Co, Ni и Fe в свечении рентгенолюминофоров на основе ZnS · Ag, нашли, что добавление очень малых количеств Ni вообще понижает люминесценцию, но зато почти уничтожает фосфоресценцию. Сходный эффект производит и Co, но он значительно сильнее снижает флуоресценцию, чем Ni. Fe действует угнетающе равным образом на оба вида люминесценции. Люминофоры на чистом ZnS, активированные серебром, светят голубым светом; ZnS · AgCu дает две полосы: $\lambda\lambda = 465$ и 545 mμ, и употребляется для рентгеноэкранов. Введение CdS сдвигает свечение в сторону длинных волн. Имеются данные о применении ZnCdS · Mn.

По последним патентам [3] ZnS или $Zn_{80}Cd_{20}S_{100}$ активируются смесью серебра и марганца в отношении 6—10 Ag : 1 Mn.

Получение защитного слоя для ZnS и ZnCdS люминофоров описано в недавнем патенте [4]. Это — смесь фосфатов и боратов натрия и цинка, удовлетворяющих условиям: 3 моль-процента ZnO + + 18 моль-процента $Na_2O > 2$ моль-процента $B_2O_3 + 9$ моль-процентов P_2O_5, причем $1{,}0\ ZnO + 4{,}0\ Na_2O < 2{,}0\ B_2O_3 + 4{,}0\ P_2O_5$ или $3\ ZnO > 2\ Na_2O$ и $1\ Na_2O + 1\ P_2O_5 \geqslant 2$.

[1] Франц. пат. 774891 (1934).
[2] Франц. пат. 776084 (1935).
[3] Франц. пат. 830540, бельг. пат. 425046 (1938); см. также англ. пат. 499607 (1939). О ZnCdMnS см. герм. пат. 679516 (1939).
[4] Франц. пат. 838937 (1939); англ. пат. 501707 (1939).

Упомянем, что для получения интенсивной катодолюминесценции ZnS · Cu достаточна температура прокаливания в 600°. Более же сильный нагрев (600—1000°) не дает улучшения эффекта (частное сообщение Ю. Гольбрейха). Скорость затухания катодолюминесценции ZnS · Cu по Шнабелю [387] представлена на рис. 161. В настоящее время входит в практику чистый неактивированный ZnS (стр. 200), светящий голубым светом. Его характеристики как телевизорного экрана были исследованы Шерером и Рюбзаатом [369а]. Зависимость силы света от напряжения, силы тока и материала подложки приведена на рис. 162.

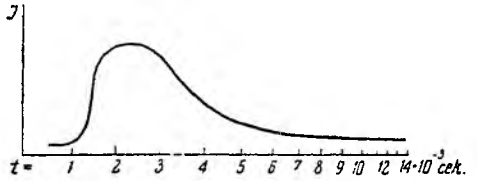


Рис. 161. Скорость затухания катодолюминесценции ZnS · Cu по Шнабелю.

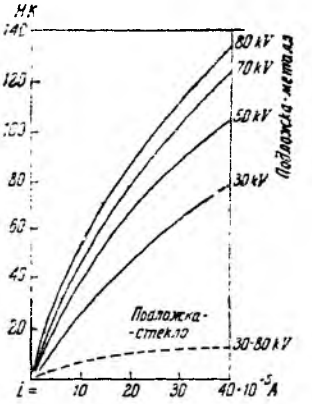


Рис. 162. Зависимость силы света ZnS-катодолюминофора от напряжения, силы тока и материала подложки по Шереру и Рюбзаату.

Предложено[1] вводить в сульфид цинка селенид или теллурид.

§ 7. Прочие рентгено- и катодолюминофоры

Помимо ранее описанных катодо- и рентгенолюминофоров, в настоящее время начинают вводить в практику новые вещества. Диапазон люминофоров, способных к катодолюминесценции, весьма велик, поэтому среди них можно найти вещества, удовлетворяющие разнообразным требованиям. По аналогии с силикатами можно предположить существование способности к люминесценции у гомологов их — германатов, титанатов и цирконатов. Ингль и Гопкинс [191] наблюдали очень хорошую флуоресценцию $ZnTiO_3Nd$ и $ZnZrO_3Nd$ при активации 0,1 *г* Nd_2O_3 на 2,0 *г* растворителя при 30-минутном прокаливании ($t° = 1200°$). В обоих люминофорах неодим давал синюю катодофлуоресценцию, сопровождаемую очень яркой (особенно у $ZnTiO_3 \cdot Nd$) фосфоресценцией. Недавно Леверенц запатентовал получение ортогерманатов цинка и магния Zn_2GeO_4 и Mg_2GeO_4 тоже, подобно Zn_2SiO_4, активированных марганцем. Эти вещества были им предложены для телевизорных экранов и получались аналогично Zn_2SiO_4 прокаливанием в платиновом тигле смеси порошков RO (2 моля) и GeO_2 (1 моль), смоченных 0,0001—1% раствора $MnCl_2$ или $MnSO_4$. Полученные подобным образом препараты светят: Zn_2GeO_4·Mn—желто-зеленым, а Mg_2GeO_4·Mn—оранжевым светом. Спектр $Zn_2GeO_4 \cdot Mn$ сравнительно с Zn_2SiO_4·Mn

[1] Бельг. пат. 430094 (1939). Итал. пат. 365768 (1938).

представлен на рис. 163. Для увеличения светового эффекта Леверенц рекомендует добавление 1—10% соединений Mo, W, Tl, Sn, Pt или их смесей, или же 0,0001—1% радиоактивных веществ [1]. В последних патентах [2] Леверенц рекомендует в качестве активатора применять рений, или [3], кроме того, медь или серебро. По другим данным добавляется не рений, а родий. Шлемером [379] была исследована катодолюминесценция некоторых ванадатов, полученных прокаливанием смеси окисла или карбоната с V_2O_5 при 650°. Данные приведены в табл. 48. Способность к люминесценции убывает в ряду W > Mo > V. Попытки Шлемера и Жирова получить люминесцирующие уранаты оказались малоуспешными.

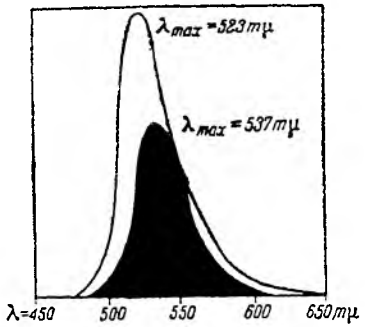


Рис. 163. Спектр катодолюминесценции $Zn_2GeO_4 \cdot Mn$ (заштрихован) и $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ по Леверенцу и Зейтцу.

Таблица 48

Катодолюминесценция некоторых ванадатов, германатов, титанатов и цирконатов

Люминофор	Флуоресценция	Интенсивность	Фосфоресценция
$ZnTiO_3 \cdot Nd$	Синяя, очень хорошая	—	Очень хорошая
$ZnZrO_3 \cdot Nd$	Синяя, очень хорошая	—	Яркая
$Zn_2GeO_4 \cdot Mn$	Оранжевая, яркая	—	—
$Mg_3GeO_4 \cdot Mn$	Желто-зеленая, яркая	—	—
$LiVO_3$	(Сине-зеленый)	1	—
$Mg(VO_3)_2$	»	2	—
$Ca(VO_3)_2$	Винно-красный	2	—
$MsTh(VO_3)_2$	Яркожелтый	5	Винно-красная, яркая

Часто приводятся данные о применении боратов цинка (и кадмия), активированных марганцем. По данным Ю. Гольбрейха (частное сообщение) в зависимости от соотношения между ZnO и H_3BO_3 получаются различные тона от желтого до зеленого цвета. С увеличением числа молекул остатков борной кислоты свечение делается более желтым. Данные о количестве марганца, вводимого как активатор, довольно разноречивы. Так, по одному из патентов [4] вводится 0,1% Mn. Фарнсворт [5] рекомендует борат цинка активировать

[1] Англ. пат. 414905 (1933); 424893 (1933); ам. пат. 2066044 (1936); канад. пат. 352043 (1935). О германатах Zr, Ti, Th см. ам. пат. 2182087 (1939).
[2] Ам. пат. 2110161 (1938).
[3] Ам. пат. 2110162 (1938).
[4] Англ. пат. 456765 (1936); канад. пат. 375308 (1939) при 750°.
[5] Англ. пат. 460479 (1937).

0,5—3% Mn. Получение люминофора производится прокаливанием смеси $ZnO + H_3BO_3$ в течение 30 мин. По патенту Варнана [1] активируют 2,5% MnO_2 и прокаливают при 800—900°. Более подробно о борате см. главу XII, § 2, стр. 284. Аналог бората цинка — борат кадмия был изучен Бизом [151], определившим область возбуждения его фотолюминесценции и нашедшим отрицательное влияние примеси никеля на интенсивность возбуждения (рис. 164).

Борат кадмия $2\,CdO \cdot B_2O_3 \cdot Mn$ ($41{,}5\,CdO + 11{,}1\,B_2O_3 + 0{,}4\,MnO_2$) получается смешением 100.0 Cd $(NO_3)_2 4H_2O + 20{,}0 NH_4HB_4O_7 3H_2O +$ $+ 0{,}4$ Mn $(NO_3)_2 + 0{,}4$ LiCl. Смесь сушится при 200°, нитраты разлагаются при 400—500°, затем при 790—800° производится в течение 3 часов прокаливание. Темнокрасная флуоресценция. Хлорид лития играет роль плавня [2].

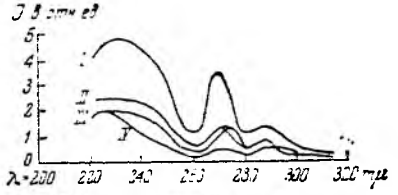


Рис. 164. Изменение интенсивности возбуждения $Cd(BO_2)_2$ от примеси никеля по Бизу:

I — 0,0% Ni, *II* — 0,01% Ni, *III* — 0,1% Ni, *IV* — 1,0% Ni.

Из прочих рекомендуемых в патентах веществ прежде всего упомянем о сложных силикатах. Вернер [3] приводит рецептуру люминофора (№ **238**), отвечающего составу $(BaO \cdot 2ZnO \cdot 2SiO_2)Pr$ и получающегося прокаливанием при 1300° в течение 1 часа смеси из 1,96 ч. $BaCO_3 + 1{,}8$ ч. $SiO_2 + 2{,}06$ ч. $ZnF_2 + 0{,}07$ ч. $Pr(NO_3)_3$. По одному из патентов [4] сложный силикат (№ **239**) получают прокаливанием смеси 49 ч. $SiO_2 + 8$ ч. $BeO + 10$ ч. $ZnO + 8$ ч. MnO_2.

Довольно часто также встречаются патенты по использованию окислов, например ThO_2 [5], BeO, Al_2O_3, SiO_2, MgO и др. [6]. Майнс [7] дает рецептуру голубого катодолюминофора (№ **240**), получаемого прокаливанием при 1200° в течение 10 мин. смеси из 76,7 ч. CaO и 207 ч. $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O + 20$ ч. $Li_2CO_3 + 10$ ч. $Na_2SO_4 + 10$ ч. $K_2SO_4 + 0{,}3$ ч. $Bi(NO_3)_3$. Этот люминофор в основном отвечает шпинели $CaAl_2O_4 \cdot Bi$. Майнс рекомендует также шпинели $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $BeAl_2O_4$, активированные Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rb, Cs. Вернер [3] рекомендует люминофор (№ **241**) состава 10 ч. $BaCO_3 + 0{,}01$ ч. $NaCl + 0{,}001$ ч. $Y(NO_3)_3$. Прокаливать при 960° 20 мин. К отрицательным свойствам окислов как люминофоров для катодных трубок следует отнести, как указывает Ю. Гольбрейх, их способность к гидратации, наиболее сильно проявляющуюся у CaO, MgO и Al_2O_3, если последний прокален ниже 1300°. Однако этим

---

[1] Ам. пат. 2056545 (1936).

[2] См. также ам. пат. 2143077 (1939) на смеси с $Cd(BO_2)_2 \cdot Mn$ и канад. пат. 384698 (1939). Инд. пат. 25743 (1939).

[3] Герм. пат. 582401 (1933); швейц. пат. 162468 (1933).

[4] Франц. пат. 819372 (1937); англ. пат. 492296 (1938).

[5] Франц. пат. 796715 (1936).

[6] Франц. пат. 806866 (1936); англ. пат. 445316 (1936); 458635 (1937); 424632 (1935).

[7] Англ. пат. 245612 (1925).

свойством шпинели состава $MeAl_2O_4$ не обладают. Применяются также трустит и CaF_2[1].

К числу оксидных люминофоров принадлежит также недавно запатентованный [2] люминофор (№ **241а**) следующего состава:

$$TiO_2 = 47\%,\ MgO = 48\%,\ BeO = 5\%,\ Cr = 0{,}1\%.$$

Получение люминофоров, светящих белым светом, являющимся оптимальным для телевизорных экранов, достигается в настоящее время смешением нескольких веществ, причем важную роль играют красные и оранжевые люминофоры, обычно самостоятельно не применяющиеся. В отношении таких смесей имеются следующие патентные указания.

Михельсон [3] рекомендует смесь (№ **242**) из 2 ч. желтого $Zn_{50}Cd_{50}S_{100}$ Cu, 2 ч. красного Zn_{25} Cd_{75} S_{100} Cu и 1 ч. синего ZnS · Ag.

Ван-дер-Бош [4] предлагает смесь (№ **243**) 5—15% Zn_2 SiO_4 : Mn, 45—65% $BaWO_4$ и 25—35% Zn_3 $(PO_4)_2$.

Бедфорд [5] — смесь (№ **244**) из 25% Zn_3 $(PO_4)_2$ и 75% $CdWO_4$.

Стронг [6] — смесь (№ **245**) из 10% Zn_2SiO_4·Mn, 45% Cd $(BO_2)_2$ и 45% $CaWO_4$.

По патенту Варнана (см. выше) белый люминофор получается при смешении ZnS с марганцовым цинк-боратным стеклом. Аналогичную же комбинацию дает и Фарнсворт (см. выше). По патенту Гендерсона [7] рекомендуется смесь из голубого неактивированного $ZnWO_4$ или $CdWO_4$, желтого $Zn(BO_2)$·Mn и зеленого Zn_2SiO_4·Mn. По другому патенту [8] употребляют смесь из $CdWO_4$ и красносветящего Mg_2SiO_4 (Mn?) или смесь последнего с 10—20% Zn_2SiO_4 · Mn или $ZnBeSiO_4$ · Mn.

По одному из последних патентов люминофор белого света (№ **246**) получается при смешении 40% $CaWO_4$ · Pb, 10% $ZnSiO_3$ · Mn и 50% $CdSiO_3$ · Mn, отвечающих следующему составу [9]:

№ 247 $CaWO_4$ · Pb . . . . . 20 ч. CaO + 80 ч. WO_3 + 0,1—1,5% Pb.
№ 248 $ZnSiO_3$ · Mn . . . . . 60 ч. ZnO + 40 ч. SiO_2 + 0,5—3% MnO_2.
№ 249 $CdSiO_3$ · Mn . . . . . 60 ч. CdO + 40 ч. SiO_2 + 0,3—5% MnO_2.

№ **247** скорее отвечает CaO · $CaWO_4$ · Pb [10]. Для стабилизации люминофоров, чернеющих от интенсивного излучения ртутных паров, предлагается [11] добавление $Ca_3(PO_4)_2$ или Ca $(BO_2)_2$, например:

№ **249** $CaMoO_4$ 20 ч., $PbMoO_4$ 5 ч., Li_2O 0,25 ч., фосфата или бората 75 ч.

В последнее время особенно употребительны смеси для белого свечения на основе $ZnBeSiO_4$ · Mn. Так, рекомендуется [12] смешивать

[1] Англ. пат. 424632 (1935).
[2] Англ. пат. 487510 (1938). О ZnO + $BaCO_3$ + $MnCl_2$ см. также ам. пат. 2169046 (1939).
[3] Ам. пат. 1988605 (1932).
[4] Англ. пат. 444949 (1936).
[5] Англ. пат. 417679 (1934).
[6] Англ. пат. 410159 (1934).
[7] Англ. пат. 475582 (1938).
[8] Франц. пат. 820516 (1937).
[9] Франц. пат. 820886 (1937).
[10] Ам. пат. 2132273 (1938).
[11] Франц. пат. 829285 (1938); англ. пат. 485373 (1938).
[12] Австрал. пат. 105143, 105144 (1938).

равные части $ZnBeSiO_4 \cdot Mn$, активированного 1% Mn, с силикатами кадмия, активированными 0,8% Mn, или употребляют [1] смесь $Mg_2SiO_4 \cdot Mn + Zn_2SiO_4 \cdot Mn + ZnBeSiO_4 \cdot Mn$.

По другому патенту [2] для получения белого люминофора составляют смесь из трех люминофоров с участками излучения 400—490 mμ, 490—590 mμ, 590—700 mμ, для чего рекомендуют 25—50 ч. $CaWO_4$, 5—20 ч. $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ и 35—70 ч. $Cd_2SiO_4 \cdot Mn$, получаемых по специальным методам [3], или применяют [4] смесь $ZnCdS \cdot Cu + Cd_2SiO_4 \cdot Mn$ (0,8—1,2% Mn) + $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ (1—2,5% Mn) + $ZnS \cdot Ag + CaWO_4 \cdot Pb$ (2—4% Pb).

Наконец [5], предложена смесь $ZnCdS \cdot Cu$ с 20—40% CdS и $CuWO_4$ или [6] $Zn_2SiO_4 \cdot Mn + Zn(BO_2)_2 \cdot Mn$.

Глава XII

ПРОЧИЕ ЛЮМИНОФОРЫ, ИМЕЮЩИЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

§ 1. Безактиваторные люминофоры

Из числа люминофоров, в которых не обнаружен активатор, вызывающий свечение, некоторое практическое применение нашли платиноцианиды и ураниловые соли.

Платиноцианиды. Почти все платиноцианиды показывают кратковременную люминесценцию, которая отсутствует лишь у аморфных платиноцианидов тяжелых металлов, кроме ртути, соль которой обладает ярким желтым свечением. Возбуждать свечение может не только видимый или ультрафиолетовый свет, но и катодные, рентгеновские и радиоактивные излучения. Растворы слабо флуоресцируют.

Области возбуждения некоторых платиноцианидов были изучены Гауэром и Ковальским и представлены на рис. 165 и 166. Обращает на себя внимание любопытная изменяемость распределения интенсивности свечения по спектру $Rb_2Pt(CN)_4$ в зависимости от длины волны возбуждающего света. Излучение состоит из весьма размытой полосы. Однако Бейль считает, что спектры всех платиноцианидов почти идентичны, но состоят из разделенных полос, шириною около 30 mμ. Эти максимумы не меняются для разных солей и соответствуют 648, 592, 578, 537, 474, 462, 430, 410 mμ. Меняются лишь соотношения интенсивности, чем и вызывается окраска [152]. Леви [153] также нашел, что при возбуждении железной искрой спектр состоит из одной размытой полосы, следов линий не обнаружено. Спектры сходны, но отличаются максимумами. При этом с повышением атомного веса катиона длина волны максимума излучения уменьшается.

[1] Герм. пат. 654335 (1939).
[2] Англ. пат. 494852 (1939).
[3] $CaWO_4$ англ. пат. 494299, $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ англ. пат. 493722, (1939), $Cd_2SiO_4 \cdot Mn$—англ. пат. 489453 (1938).
[4] Франц. пат. 836716 (1939).
[5] Австрал. пат. 105637 (1939).
[6] Франц. пат. 834739 (1939).

Данная закономерность присуща лишь щелочным солям, для щелочноземельных солей, повидимому, имеет место обратное явление.

Хорошей люминесценцией обладают соли щелочных и щелочноземельных металлов и аммония, не обладают свечением соли таллия и уранила. Кроме того, от α-лучей не светят или светят плохо соли магния, эрбия, иттрия и тория. Подробнее см. табл. 49.

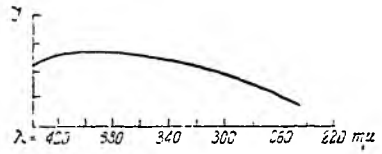


Рис. 165. Возбуждение $LiKPt(CN)_4$ по Гауэру и Ковальскому.

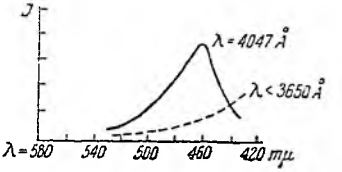


Рис. 166. Возбуждение $Rb_2Pt(CN)_4$ по Гауэру и Ковальскому.

Платиноцианиды представляют собой темноокрашенные вещества, обладающие абсорбцией в видимой и ультрафиолетовой части, причем последняя является возбуждающей для флуоресценции. Так, $MgPt(CN)_4$ имеет область абсорбции от 610 mμ с максимумами 590, 485 и 400 mμ, которым отвечают два максимума излучения в красной части (рис. 167).

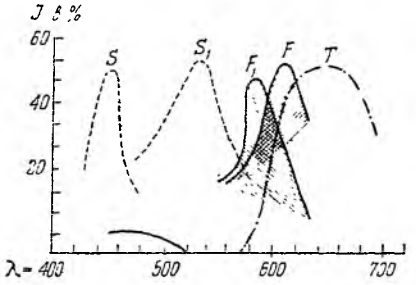


Рис. 167. Оптические свойства $MgPt(CN)_4$ по Уику:

J — пропускание света перпендикулярно взгляду, F — флуоресценция в отраженном свете, S — цвет поверхности перпендикулярно взгляду (фиолетовый), F_1 — флуоресценция в проходящем свете, S_1 — цвет поверхности отражения (зеленый).

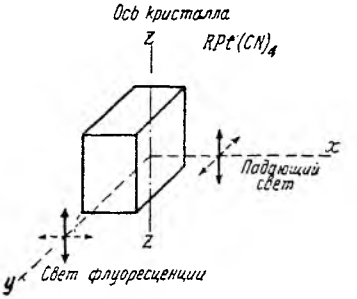


Рис. 168. Пространственное расположение излучения платиноцианидов (значение поляризации).

Платиноцианиды дихроичны, т. е. обладают разным цветом в проходящем и отраженном свете и вызывают поляризацию света. Особенно интересен в этом отношении $MgPt(CN)_4$. Если представить в прямоугольных координатах направления первичного светового потока, падающего на кристалл света флуоресценции и оси кристалла (рис. 168), и если возбуждающий свет параллелен оси z, тогда свет флуоресценции желтый и тоже поляризован параллельно оси z. Но если падающий свет параллелен оси y, то тогда вторичное излучение флуоресценции перпендикулярно оси z, уже не желтого, а красного цвета и поляризовано параллельно оси z.

Таблица

Люминесценция платиноцианидов
[12, 36, 47]

Люминофор	Вид люминесценции	Цвет свечения	Спектр люминесценц
			Полоса, mμ
$(NH_4)_2Pt(CN)_4 \cdot 2H_2O$	Фотолюминесценция, рентгенолюминесценция	Зеленый	590—488 Сплошной спе
$Li_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Фотолюминесценция, рентгенолюминесценция	Оранжевый	615—520 Сплошной спе
$Na_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Фотолюминесценция	Желтый	590—510
$K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Фотолюминесценция, рентгенолюминесценция	Голубой	540—445 Сплошной спе
$Rb_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, радиолюминесценция	Голубой	530—437 Сплошной спе 485—460
$CS_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Фотолюминесценция	Индиго-фиолетовый	540—415
$NH_4LiPt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Фотолюминесценция	Зеленый	615—485
$KLiPt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Катодолюминесценция, радиолюминесценция	Желто-зеленый	— 597—555
$RbLiPt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Радиолюминесценция, фотолюминесценция, рентгенолюминесценция	Зеленый Желто-зеленый	582—540 615—485 —
$KNaPt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	Катодолюминесценция	Желто-зеленый	—
$MgPt(CN)_4 \cdot 7H_2O$	Рентгенолюминесценция, катодолюминесценция, фотолюминесценция	Оранжевый, ало-красный	Сплошной спе
$CaPt(CN)_4 \cdot 5H_2O$	Фотолюминесценция, радиолюминесценция, катодолюминесценция	Голубой, зеленый	547,5—459 —

Продолжение табл.

Люминофор	Вид люминесценции	Цвет свечения	Спектр люминесцени
			Полоса, mμ
$SrPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$	Фотолюминесценция	Индиго-фиолетовый	555—422
$BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$	Фотолюминесценция, фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, радиолюминесценция, катодолюминесценция	Зеленый, желтый	567—485 565—485 Сплошной сп 604—543
$CuPt(CN)_4$	Фотолюминесценция	Синий (при —180°)	—
$HgPt(CN)_4$	Фотолюминесценция	Желтый	—
$Y_3[Pt(CN)_4]_2 \cdot 21H_2O$	Фотолюминесценция, катодолюминесценция	Оранжевый отсутствует	590—440 —
$Er[Pt(CN)_4]_2 \cdot 21H_2O$	Фотолюминесценция, катодолюминесценция	Оранжевый отсутствует	595—510 —
$Th[Pt(CN)_4]_2 \cdot 16H_2O$	Фотолюминесценция, рентгенолюминесценция	Сине-зеленый	560—465 Сплошной сп

Таким образом, $MgPt(CN)_4$ имеет две полосы абсорбции, из кот рых одна поглощает плоско-поляризованный свет параллельно опт ческой оси, а другая — перпендикулярно. Первой отвечает поло излучения $\lambda = 580$ mμ, а второй — $\lambda = 610$ mμ. Аналогичное я ление имеет место и для $BaPt(CN)_4$, у которого люминесценцию во буждает только необыкновенный луч, имея поглощение в сине-фи летовой части спектра. Обыкновенный же луч бесцветен.

Платиноцианиды обладают сильным гасящим трибоэффекто а также окрашиваются с потерей интенсивности после долгого обл чения потоками электронов, α-частиц и рентгенолучей. Фосфоресце ция и нормальный цвет возвращаются после кратковременного ост рожного нагревания. При температуре жидкого воздуха соли I Na, Mg явственно сдвигают свечение в сторону длинных вол Продолжительность длительного процесса свечения весьма незнач тельна, для мгновенного процесса — $^1/_{400\,000}$ сек. Свечение силь зависит от наличия и числа молекул кристаллизационной воды и данным Леви, представленным в табл. 50, уменьшается с потер

ее до полного исчезновения люминесценции у безводных платиноцианидов.

Таблица 50

Зависимость свечения платиноцианидов от кристаллизационной воды по Леви

Вещество	Собственный цвет	Флуоресценция
α — $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$	Золотисто-желтый	Слабая
β — $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$	Зеленый	Очень сильная
$BaPt(CN)_4 \cdot 2H_2O$	Красный	Отсутствует
$BaPt(CN)_4 \cdot H_2O$		
$BaPt(CN)_4$	Белый	Слабая (?)
$MgPt(CN)_4 \cdot 7H_2O$	Красный	Никакой
$MgPt(CN)_4 \cdot 5H_2O$	Желто-зеленый	Сильная
$MgPt(CN)_4 \cdot 2H_2O$	Белый	Отсутствует
$MgPt(CN)_4$	Оранжевый	»
$CaPt(CN)_4 \cdot 5H_2O$	Зеленый	Очень сильная
$CaPt(CN)_4 \cdot 2H_2O$	Красный	Отсутствует
$CaPt(CN)_4 \cdot H_2O$		
$CaPt(CN)_4$	Белый	Очень слабая

Свечение зависит не только от наличия кристаллизационной воды, но и от того, в какой модификации находится люминофор. Переход из одной модификации в другую, происходящий, например, при нагревании, вызывает сдвиги свечения, различные для различных люминофоров, например:

$BaPt(CN)_4$ — зеленый → синий → желтый,
$MgPt(CN)_4$ — красный → желтый,
$SrPt(CN)_4$ — сине-зеленый → красный → → оранжевый → зеленый.

Для $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ известны две кристаллические модификации и одна аморфная. Оранжевая модификация плохо светит, в то время как яблочно-зеленая великолепно; аморфная же вообще не люминесцирует [281]. При повышении давления зеленая модификация переходит в аморфную красную, равно как и от действия лучей радия и рентгеновых[1]. Нагревание же производит обратную рекристаллизацию.

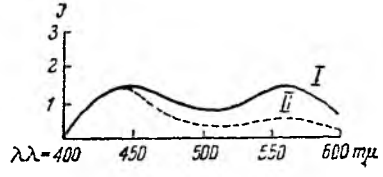


Рис. 169. Спектры $K_2Pt(CN)_4$ разной гидратации по Хвостикову:

I — частично обезвоженный; *II* — гидрат.

Для кристаллов $K_2Pt(CN)_4$ Хвостиковым также было показано влияние воды (рис. 169). Имея в своем распоряжении три образца соли с разным содержанием кристаллизованной воды (белую, оранжево-желтую и желто-зеленую), он установил тушащее действие кристаллизационной воды, неодинаковое для разных частей полосы. При обезвоживании наблюдается усиление второго максимума с $\lambda = 550$ mμ, в случае наиболее обезвоженной соли, не уступающей

[1] См. А. К. Трапезников — Ж. Пр. физ. 5, 39 (1928).

по яркости первому максимуму с $\lambda = 440$ mμ [82]. Леви [281], кроме того, указывает на влияние примесей при кристаллизации $BaPt(CN)_4$ на яркость свечения. Вводя 0,1 *г* примеси при кристаллизации 1 *г* $BaPt(CN)_4$ из 10 *мл* воды и принимая яркость свечения чистого $BaPt(CN)_4$ за 100, он получил следующие данные:

$BaPt(CN)_4$	100, зеленый	собственный цвет кристаллов
$BaPt(CN)_4 + Ba(CN)_2$	100, зеленый	
$BaPt(CN)_4 + KCN$	41, зеленый	
$BaPt(CN)_4 + K_4Fe(CN)_6$	26, лимонно-желтый	
$BaPt(CN)_4 + KCNS$	26, лимонно-желтый	
$BaPt(CN)_4 + Hg(CN)_2$	5, золотисто-желтый	

При температуре жидкого воздуха платиноцианид аммония совсем не светит, но, будучи вынесен из холодной среды, начинает ярко светиться. Бариевая и калиевая соли были предложены как рентгенолюминофоры, но в настоящее время почти полностью вытеснены другими более дешевыми и более прочными рентгенолюминофорами. Они являются исходными и наиболее часто применяемыми препаратами для получения других платиноцианидов.

Платиноцианид калия $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ представляет собой желтые кристаллы с синим дихроизмом, хорошо растворимые в воде, нерастворимые в спирту, выветривающиеся на воздухе и полностью обезвоживающиеся при 100°. В силу своей непостоянности по отношению к воде и благодаря синему цвету свечения, имеет меньшее применение, чем бариевая соль. Получение может проводиться по следующим методам:

а) *метод Клиде* (№ **250**) («сухой» метод) сплавлением 1 ч. $(NH_4)_2PtCl_6$ с 2,5 ч. KCN и последующим растворением в 2,5 ч. кипящей воды, по уравнению

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 6KCN = K_2Pt(CN)_4 + 2NH_4Cl + 4KCl + (CN)_2;$$

б) *метод Кнопа* — растворением $PtCl_2$ в горячем растворе KCN с последующей кристаллизацией

$$PtCl_2 + 4KCN = K_2Pt(CN)_4 + 2KCl;$$

в) *метод Шефтеля* — из PtS_2 и цианистого калия

$$PtS_2 + 4KCN = K_2Pt(CN)_4 + 2KCNS;$$

г) хлороплатинит аммония растворяют в концентрированной KOH, добавляют KCN и кипятят до удаления NH_3

$$(NH_4)_2PtCl_4 + 6KCN + 4KOH = K_2Pt(CN)_4 + 6KCl + 2KCNO + 2NH_3 + 3H_2O.$$

Наиболее простым является способ Кнопа. Необходимая по этому методу $PtCl_2$ может получаться либо нагреванием $PtCl_4$ до 300°, либо восстановлением SO_2 по уравнению:

$$PtCl_4 + SO_2 + 2H_2O = PtCl_2 + 2HCl + H_2SO_4.$$

Для связывания свободной кислоты добавляют или $(NH_4)_2SO_3$ или аммиак.

Платиноцианид бария $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ существует в двух модификациях: α-желтой и β-зеленой. Растворим 1 : 33 в холодной воде и очень хорошо в горячей. При 100° соль теряет 2 молекулы воды, а при 150° обезвоживается полностью. Для рентгеноэкранов находит применение лишь β-форма тетрагидрата. Соль может быть получена следующим методом согласно уравнениям:

а) $H_2PtCl_6 + 4HCN + 5Ba(OH)_2 + SO_2 = BaPt(CN)_4 + 3BaCl_2 + BaSO_4 + 8H_2O$ метод Бергзоэ;

б) $PtCl_2 + 2Ba(CN)_2 = BaPt(CN)_4 + BaCl_2$;

в) $H_2PtCl_6 + 4BaCO_3 + 4HCN = BaPt(CN)_4 + 3BaCl_2 + 4CO_2 + 3H_2O + O$.

Наиболее простым является получение из $PtCl_2$ и $Ba(CN)_2$. Последний проще всего может быть получен кипячением берлинской лазури с раствором едкого бария, взятого с небольшим недостатком. Полученный раствор может быть непосредственно пущен в работу. β-форма получается из α при перекристаллизации в присутствии $Ba(CN)_2$ или $Ba(OH_2)_2$.

По советскому патенту Булгача и Цитриной (№ 251) 4 ч. желтой модификации барий-платиноцианида растворяют в 15 ч. 1%-ного раствора гидрата окиси бария и упаривают до половины объема, после чего происходит кристаллизация [1].

Прочие платиноцианиды могут быть изготовлены реакцией двойного обмена соответствующих сульфатов с $BaPt(CN)_4$ или же нейтрализацией $H_2Pt(CN)_4$, получаемой обработкой суспензии медной или ртутной соли сероводородом.

Ураниловые соли. Из соединений урана люминесценцией обладают лишь соединения формулы UO_2X_2, т. е. соединения уранила. Люминесценция обнаруживается, как и для платиноцианидов, и в твердом веществе и в растворах. Твердые ураниловые соли возбуждаются от разнообразных источников — видимого и ультрафиолетового света, рентгеновых, катодных лучей и излучений радиоэлементов. Возбуждение от света еще недостаточно изучено, но в основном совпадает со спектром абсорбции. Так же как и платиноцианиды, ураниловые соли в большинстве случаев обладают дихроизмом, почему свет люминесценции поляризован, что не имеет места в растворах. Не все ураниловые соли обладают способностью к люминесценции. Наиболее ярко светят соли сильных кислот, а особенно — двойные соли со щелочными металлами. Замечено также, что более легко растворимые соли светят лучше. Из органических солей относительно хорошо светят ацетаты, особенно двойные соли с Zn, Pb, Mn, Ag, в то время как

[1] Авт. свидет. СССР 452181 (1935).

тартраты и их двойные соли светят плохо. Как и для большинства чистых люминофоров, наиболее сильная люминесценция наблюдается у хорошо очищенных препаратов.

Весьма большое влияние на люминесценцию оказывают также содержание кристаллизационной воды и кристаллическое строение люминофоров. Вообще здесь имеет место сдвиг в сторону длинных волн при уменьшении количества кристаллизационной воды. Влияние же кристаллического строения еще очень мало изучено. Жировым была подмечена большая способность к рентгенолюминесценции у модификаций, обладающих более зеленой окраской, в то время как желтоватые почти не светят.

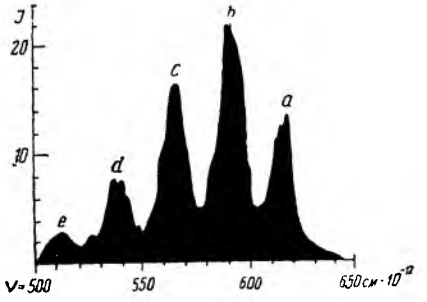


Рис. 170. Спектр люминесценции $UO_2(NO_3)_2$ по Левшину.

Спектры люминесценции ураниловых солей при комнатной температуре состоят из серии полос, занимающих около 150 mμ. Полосы лежат между 470—630 mμ и имеют легко определяемые максимумы. Число полос обычно 7 или 8, их интенсивность наиболее велика между 500—530 mμ и довольно резко спадает на обе стороны. По Уик средние длины волн полос следующие:

a . . . 486—492 mμ; *c* . . . 532—539 mμ; *e* . . . 586—591 mμ;
b . . . 508—514 mμ; *d* . . . 556—561 mμ; *f* . . . 619—627 mμ.

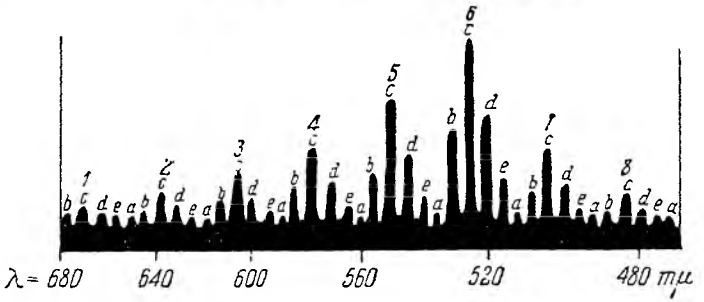


Рис. 171. Спектр люминесценции $UO_2Cl_2NH_4Cl$ по Никольсу и Меррит (при +20°).

Наиболее характерны полосы *a*, *b*, *c*, *d*. Полосы в свою очередь состоят из группы линий (рис. 170—172).

По данным Левшина [4] и Моермана-Краака [293] спектры абсорбции и люминесценции обнаруживают зеркальную симметрию, что хорошо видно из схемы, приведенной на рис. 173. Излучение растворов и стекол не поляризовано, даже в случае возбуждения

поляризованным светом. В кристаллах же спектры для поляризованного в разных направлениях света, различны.

Для примера приводятся наиболее интенсивные максимумы полос у разных солей:

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
$UO_2(SO_4) \cdot 3H_2O$	493 mμ	515 mμ	540 mμ	566 mμ	593 mμ
$UO_2(SO_4)K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ . .	492 »	513 »	536 »	560 »	588 »
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	487 »	509 »	533 »	558 »	587 »

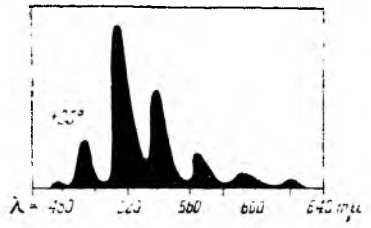


Рис. 172. Спектр люминесценции $UO_2K_2(SO_4)_2$ (при +25°) по Никольсу и Меррит.

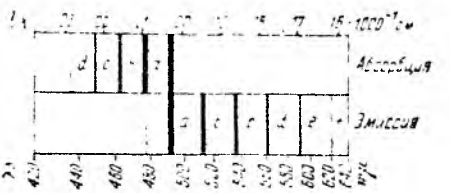


Рис. 173. Схема спектров абсорбции и люминесценции ураниловых солей по Моерману—Крааку.

Общая интенсивность люминесценции ураниловых солей в интервале температур от +20 до —250° не зависит от температуры. При нагревании до + 5° начинает спадать, практически исчезая для многих люминофоров около + 250°. С понижением температуры полосы, как и у хромовых люминофоров, делаются уже и при температуре кипящего водорода переходят в узкие и резкие линии.

Свечение ураниловых солей, как и платиноцианидов, состоит из мгновенного процесса и фосфоресценции малой длительности. Последняя при комнатной температуре порядка 10^{-3} сек. Закон затухания экспоненциальный $J = J_0 e^{-at}$. Для некоторых соединений Э. Беккерелем и Вавиловым и Левшиным были найдены следующие значения a, τ и J_0 (рис. 174 и табл. 51).

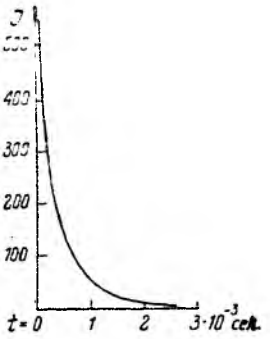


Рис. 174. Затухание $UO_2SO_4(NH_4)_2SO_4$ по Никольсу и Меррит.

Катодные лучи при температуре жидкого воздуха дают послесвечение длительностью до 15 мин. Благодаря содержанию продуктов распада урана, ураниловые соли являются самосветящими, причем наибольшая интенсивность замечена для уранил-калий-сульфата. Возбуждение от рентгеновских лучей при низких температурах тоже дает яркое послесвечение. При всех видах возбуждения спектральное распределение излучения не меняется.

Практическое применение из ураниловых соединений нашли лишь урановое стекло (о котором будет сказано в разделе о стеклах) и уранил-аммоний-фторид. Последний — особенно как рентгенолюминофор.

Таблица 51

Константы затухания ураниловых солей по Беккерелю и Вавилову-Левшину

Вещество	I_0	α	$\tau \cdot 10^{-4}$ сек.
Уранил-калий-сульфат	64	4400 сек.$^{-1}$	4,2
Уранил-сульфат	—	—	2,6
Уранил-кальций-фосфат	139	2600 сек.$^{-1}$	—
Уранил-калий-хлорид	17	2500 сек.$^{-1}$	—
Уранил-аммоний-карбонат	—	—	0.3
Урановое стекло	14	1800 сек.$^{-1}$	3,2
Уранил-ацетат	—	—	1,8
Уранил-нитрат	100	1300 сек.$^{-1}$	5,4
Уранил-калий-фторид	68	1000 сек.$^{-1}$	—

По наблюдениям Жирова, произведенным совместно с Т. Е. Гетьман и др., наилучшими рентгенолюминофорами являются комплексные уранил-фториды, для которых была найдена общая формула UO_2F_24RF, где R = NH_4, K, Na. При этом интенсивность убывает в ряду $NH_4 > K > Na$. Последние две соли светят плохо и не могут иметь практического применения. Уранил-аммоний-фторид был предложен Штейбингом [401], как вещество, особенно подходящее для наблюдения в ультрафиолетовой части спектра, совершенно не обладающее возбуждением в видимой части и допускающее наблюдения до 1850 Å. Он получается реакцией двойного обмена с последующей кристаллизацией.

$$UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4F = UO_2F_24NH_4F + 2NH_4NO_3.$$

Этот метод был улучшен Жировым [113] путем нарушения кристаллизации спиртом. Для этого (№ **252**) 100 *г* уранил-нитрата растворяют при нагревании в 200 *мл* воды и добавляют 45 *г* NH_4F. Раствор доводят до кипения и приливают 200 *мл* 95%-ного алкоголя. При непрерывном размешивании и охлаждении водой кристаллы отсасывают, промывают спиртом и эфиром и сушат. Выход — 85 *г* мелких, зеленоватых кристаллов, т. е. около 95% теоретического. Кристаллы соответствуют формуле $UO_2F_2 \cdot 4NH_4F$, а не обычно употребляемой формуле с тремя молекулами $UO_2F_2 \cdot 3NH_4F$. Тем же методом двойные соли могут быть получены такого же состава с K и Na, но они не имеют практического значения. Цвет свечения — желто-зеленый, интенсивность 4—5, т. е. ниже обычных рентгеноэкранов. На применение в качестве флуорофоров двойных фосфатов уранила с K, NH_4, Ca, Cu был недавно взят патент [1].

[1] Франц. пат. 830010 (1938).

§ 2. Люминесцирующие стекла

В последнее время, в связи с развивающейся техникой изготовления люминесцентных ламп, начинают приобретать практическое значение своеобразные люминофоры, могущие быть названными люминесцирующими стеклами. Они характеризуются стекловидным состоянием и активацией металлическими активаторами.

Силикатные стекла. Наиболее простым представителем люминесцирующих неорганических стекол, активированных металлами, следует считать плавленный кварц, возбуждающийся от крайних ультрафиолетовых, катодных и рентгеновых лучей. Последнее, впрочем, сомнительно. Несмотря на обилие мелких наблюдений, свечение еще очень мало изучено. Оно обычно зеленоватого или голубоватого света. Имеются только наблюдения Лекок-де-Буабодрана [272], изготовлявшего SiO_2 из $SiCl_4$ с последующим сплавлением. При активации самарием свечение от катодных лучей розовато-красное. Сильно прокаленный $SiO_2 \cdot Sm$ люминесцирует оранжевым светом. При активации $^1/_{100}$—$^1/_{240}$ Tb и Dy получается желтое свечение, с Tb — более беловато-зеленоватое. Кроме того, еще известны другие силикатные стекла, обычно обладающие мгновенным процессом. Наилучшими активаторами для обычных стекол являются уран, дидим (Pr + Nd) и марганец. Уран дает фосфороскопическое свечение, состоящее из двух полос (528 mμ и 518 mμ). Полосы достаточно размыты, особенно с увеличением в стекле содержания щелочей, но делаются довольно резкими при температуре жидкого воздуха ($\lambda_1 = 533$ mμ и $\lambda_2 = 514$ mμ). Флуоресценция желто-зеленая, изменялась до сине-зеленой в зависимости от содержания щелочей. Особое значение приобретают ураниловые стекла для измерения ультрафиолетового света путем фотометрирования [1].

Люминесценция урановых стекол по данным Вавилова и Левшина должна быть отнесена к фосфоресценции малой длительности ($3 \cdot 10^{-4}$ сек.). Интенсивность свечения зависит от сорта взятого стекла и концентрации активатора [467]. Для свинцовых стекол она уменьшается с увеличением концентрации, для борнокислых почти не меняется, для ряда других стекол оптимальная концентрация UO_3, повидимому, очень высокая. Это особенно наглядно видно из данных, полученных И. И. Китайгородским и Т. А. Поповой [42] (см. табл. 52).

Применявшиеся стекла были 3—4-компонентными системами состава 62—72% SiO_2, 18% Na_2O и 10—20% окислов Ca, Mg, Ba, Zn, Pb, B. Стекла кальциевое и свинцовое содержали 10% этих окислов, а борное имело состав: SiO_2 62%, Na_2O 18%, B_2O_3 10%, CaO 10%. Следует отметить, что по данным Джиббса, подтвержденным Китайгородским и Поповой, было замечено улучшение люминесценции от термической обработки стекол. Особенный эффект получается с цинковым стеклом при 2-часовой обработке при 650°. Наибольшей интенсивностью люминесценции, как можно судить из

[1] Ам. пат. 2128110 (1938).

Таблица 52

Интенсивность флуоресценции (в условных единицах) и абсорбция урановых стекол по Китайгородскому и Поповой

Содержание, %	Стекла											
	Кальциевое		Магниевое		Свинцовое		Бариевое		Цинковое		Борное	
	интенсивность	абсорбция, %	интенсивность	абсорбция, %	интенсивность	абсорбция, %	интенсивность	абсорбция, %	интенсивность	абсорбция, %	интенсивность	абсорбция, %
0,5	1,9	41.9	6,2	35	11.1	45,5	1.8	47,7	1.8	36.1	4.3	46,5
1,5	4.8	72	11.2	55	4.3	58	5.8	42	4 3	61.6	4.3	48.7
3 0	12,2	77,2	6.2	63	2,9	71	6 3	65,2	11.4	43	4.2	68.4

таблицы, обладают кальциевое и цинковое стекла при 3% UO_3, магниевое при 1,5% и свинцовое при 0,5% UO_3. С точки зрения расходования UO_3 самым выгодным является свинцовое стекло.

Кроме урана, люминесценцию в стеклах вызывает дидим (Di = = Pr + Nd). Дидимовое стекло впервые было исследовано еще Ломмелем, который при спектральном исследовании его яркокрасной флуоресценции обнаружил четыре полосы: 650—610 mμ, 555—500 mμ, 485—470 mμ и 455—430 mμ. Прингсхейм и Шливич [332], исследуя празеодимовые и неодимовые стекла состава:

SiO_2	74%
K_2CO_3	16%
CaO	5%
Na_2CO_3	2,5%
R_2O_3	2,5% (R =Pr или Nd),

обнаружили, что зеленоватое на просвет празеодимовое стекло дает от дневного света желто-зеленую флуоресценцию, от ультрафиолетовых лучей сине-зеленую, от желтого света — темную, оранжево-красную. Спектр излучения состоит из четырех полос. Неодимовое стекло на просвет темнофиолетовое и люминесцирует красным светом, слабее празеодимового. Однако дидимовое (Pr + Nd) светит сильнее, чем чисто неодимовое, и яркость неодимовых линий значительно больше. Также еще больше увеличивает силу света примесь к дидимовому стеклу церия, причем в спектре происходят незначительные изменения. Чисто дидимовое стекло плохо флуоресцирует от дневного света, в то время как с содержанием церия светит великолепным красным светом. Спектр люминесценции неодимового стекла имеет наиболее сильные полосы 655, 635, 610, 564 mμ и общий фон непрерывного спектра 605—432 mμ. Для празеодимового стекла по данным указанных авторов самые сильные полосы 610, 555, 539, 514, 489, 458 mμ.

В последнее время Дейчбейн [182] исследовал люминесценцию редких земель в неорганических силикатных стеклах. Из металлов редких земель испытывались Ce, Pr, Nd Er и Di, которые вводились в количествах порядка 3%. Люминесценция наблюдалась при возбуждении фильтрованным ультрафиолетовым светом, причем при —186° резкость линий заметно не увеличивалась и они продолжали оставаться фактически узкими полосами. Наиболее яркое, оранжево-красное свечение дает самарий, имеющий три системы полос в желтой, оранжевой и красной частях спектра, совершенно аналогично спектру Sm в прочих люминофорах. Празеодим дает сильную широкую полосу в красной части спектра и две слабые в зеленой. Неодим совершенно не излучает в видимой части спектра, обладая лишь полосой в инфракрасной (809—882 mμ). Свечение же обусловливается примесью празеодима и особенно самария. Очень яркую люминесценцию дает также европий, обладающий узкой полосой в желтой части спектра и пятью полосами в красной, продолжающимися в инфракрасную часть. Спектр люминесценции аналогичен спектрам флуоресценции растворов трехвалентного европия (вопреки заявлению Пржибрама о люминесценции двухвалентного Eu). Тербий тоже дает ярко люминесцирующее стекло, светящее аналогично прочим тербиевым люминофорам. Эрбий не дает люминесценции в видимой части спектра. Люминесценция эта обусловливается примесями Tb и Dy. Последний хотя и не был исследован Дейчбейном, но, повидимому, тоже способен давать яркие люминесцирующие стекла. Церий и лантан не дают люминесцирующих стекол, но по другим данным Ce дает при содержании 0.64% Ce_2O_3 голубое свечение [472], что более вероятно, так как соли Ce дают голубую флуоресценцию в растворах [115].

Области возбуждения во всех люминесцирующих редкоземельных стеклах полностью отвечают полосам абсорбции редких земель.

Затем специальному исследованию были подвергнуты дидимовые стекла, у которых наиболее сильное излучение оказалось принадлежащим самарию, а более слабое — празеодиму. Сам же неодим в излучении не принимает участия, хотя полосы излучения Sm и Pr частично перекрываются полосами абсорбции неодима. Ce и La дают поглощение в видимой части спектра. Кроме того, присутствовал непрерывный спектр, вообще часто встречающийся в стеклах. Примененный образец Di_2O_3 имел следующий состав: Nd_2O_3 22%, Pr_2O_3 12,5%, Sm_2O_3 6,9%, Ce_2O_3 20,2%, La_2O_3 38,4%.

Вейль [473] исследовал стекла, окрашенные в желтый цвет восстановленным серебром. Стекло состава Na_2O 17%, CaO 8%, SiO_2 75%, Ag 0,125% (в виде AgCl) бесцветно, но при нагревании в водороде при 120° окрашивается и тогда дает сильную желтовато-белую флуоресценцию. Эти условия (как по содержанию активатора, так и по температуре) оптимальны. С повышением температуры восстановления до 430° флуоресценция полностью пропадает. Вейль приходит к заключению, что флуоресценция возникает лишь при существовании в стекле серебра в атомарном состоянии, так как с увеличением температуры восстановления серебро, собираясь в колло-

идные частицы, уже не дает люминесценции. Аналогичный факт был им наблюдаем также и на NaCl · Ag и KCl · Ag, которые, будучи восстановлены водородом, при 100° давали белую флуоресценцию, исчезающую выше 200—300°. Для стекла время прокаливания зависит от скорости проникновения водорода в стекло. Так, для тончайшего порошка при 120° достаточно нескольких минут, для слоя же толщиной 0,5—1 *мм* при 150° необходимо несколько дней. Почти аналогична картина флуоресценции оранжевых и красных стекол, окрашенных сульфидом кадмия [207].

Обыкновенное стекло тоже люминесцирует от катодных лучей красным или зеленым светом. По исследованиям Брюнингхауса [161] это вызывается наличием Mn, всегда присутствующим в обычном стекле. Зеленое свечение присуще солям закиси марганца, красное — солям окиси. Катодные лучи в отсутствии кислорода быстро переводят красное свечение в зеленое. Лестер [277], исследовав флуоресценцию разных стекол, указывает, что Mn, Cu, U дают зеленую флуоресценцию, Ce — пурпурную, Se, Fe, Cr, Co + Mn, CdO не дают флуоресценции, V — желтую [258а]. Фишер по данным Кнапа получал с марганцем оранжево-желтое свечение, с рубидием — красноватое до красного, с висмутом, таллием — фиолетовое, с CdS — яркожелтое. Рецепты его стекол отвечали следующим соотношениям [258]:

марганцевое стекло

$66SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3B_2O_3 \cdot 5ZnO \cdot 5{,}5K_2O \cdot 11{,}5Na_2O \cdot 0{,}63MnS \cdot 2{,}37ZnS;$

висмут-таллиевое стекло

$66SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4B_2O_3 \cdot 5{,}5K_2O \cdot 11{,}5Na_2O \cdot 7CaO \cdot 2CdS \cdot 0{,}56Bi_2O_3 \cdot 0{,}22Tl_2S;$

кадмиевое молочное стекло

$66SiO_2 \cdot 3{,}8Al_2O_3 \cdot 4{,}27ZnO \cdot 5{,}8K_2O \cdot 10{,}0Na_2O \cdot 1{,}75ZnS \cdot 3{,}5CaO \cdot 1{,}2CdS \cdot 2{,}0F_2.$

Фишер указывает также, что введение люминофоров, особенно щелочноземельных сульфидов, в тугоплавкие стекла, дает плохие результаты. Чем выше температура плавления стекла, тем медленнее необходимо производить его охлаждение. Кнап [258] пишет, что особенно вредной примесью следует считать по данным Фишера железо. Так, для свинцовых стекол увеличение содержания Fe с 0,012% до 0,048% уменьшает силу свечения в 13 раз, а для уранового стекла при содержании активатора 2,2% увеличение Fe с 0,012% до 0,095% уменьшает свечение в $7^1/_2$ раз. Чистота сырья в люминесцирующих стеклах должна быть такого же порядка, как и в обычных люминофорах. Поэтому Фишер считает, что содержание активаторов должно лежать в пределах 0,01—0,025%. По патенту его фирмы [1] содержание Mn равно 0,07—3,9%.

[1] Герм. пат. 617148, 607090 (1936).

Наконец, он говорит, что для каждого металла есть верхний предел содержания железа, выше которого люминесценция не происходит. Данные для разных металлов приводятся в табл. 53.

Таблица 53

Верхний предел содержания Fe в люминесцирующих стеклах и цвет люминесценции по Фишеру и Кнапу

Активатор	Верхний предел Fe, %	Цвет люминесценции	Активатор	Верхний предел Fe, %	Цвет люминесценции
PbO	0,048	Слабо-голубой	As_2O_3	0,25	Красновато-белый
U_3O_8	0,04	Желто-зеленый	ThO_2	0,20	»
V_2O_5	0,20	»	WO_3	0,20	Белый
CuO	0,35	Желтый	Tl_2O	0,25	Синий
Ag_2O	0,25	Беловато-желтый	Cr_2O_3	0,15	Темносиний
SnO_2	0,50	Красновато-желтый	NiO	0,25	Красный
CdS	0,03	»	Mo_2O_3	0,30	»
CoO	0,10	»	Bi_2O_3	0,20	Пурпурно-красный
Sb_2O_3	0,35	Красновато-белый	Di_2O_3	0,30	Фиолетово-красный

Мы приводим здесь в табл. 54 рецепты люминесцирующих стекол по патентам Фишера [1]. В люминесцирующие стекла можно вводить также $SnCl_2$ [2].

Таблица 54

Рецептура люминесцирующих стекол по Фишеру

№ рецепта	SiO_2	Na_2CO_3	BO_3	H_3BO_3	CaO	K_2CO_3	Al_2O_3	$SrCO_3$	BaO	ZnO	MnO	Полевой шпат	PbO	$ZnSeO_3$	Na_2SeO_3	ZnS	MnS	Nd_2O_3	Al пыль	Zn пыль
253	59,2	17,55	—	6,6	7,4	6,55	—	—	—	4,6	0,65	9,35	—	3,0	—	—	—	—	0,92	—
254	65,4	10,35	3,7	—	4,1	5,35	3,6	—	—	4,6	0,65	—	—	—	—	—	—	—	—	2,25
255	70,8	16,2	—	6,2	—	10,0	—	3,4	—	—	1,4	—	—	—	2,1	—	—	—	—	2,4
256	66	11,5	3	—	3	5,5	3	—	—	—	—	—	—	—	—	2,37	0,63	—	—	—
257	33	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	47	—	—	—	—	0,5	—	—

Боратные стекла. Наиболее интенсивно термолюминесцируют цинкборатные стекла как от катодных лучей, так и от ультрафиолетового света. Эти стекла были довольно тщательно изучены Коном, Нисуэндером и Харкинсом. Исследованные стекла имели приблизительный состав $5ZnO \cdot 4B_2O_3 = 4Zn(BO_2)_2 \cdot ZnO$, что отвечает 45,5% ZnO, 54,5% B_2O_3. Люминесценция этих стекол

[1] Герм. пат. 607090, 617148, 636630, 636747 (1936); венг. пат. 109408 (1934); бельг. пат. 396117 (1933).

[2] Дат. пат. 55291 (1938).

наблюдается в том случае, если они активированы какими-нибудь металлами. Одним из наилучших активаторов является марганец. По данным Нисуэндера и Кона [172] оптимум термолюминесценции приходится на содержание Mn, отвечающее 0,2% (рис. 175). Дальнейшие исследования Кона [173], произведенные как над цинкборатными, так и обыкновенными стеклами, активированными тем же марганцем, показали для цинкборатных стекол весьма узкий предел оптимального содержания активатора, в то время как обычное стекло имеет довольно широкий интервал (рис. 176).

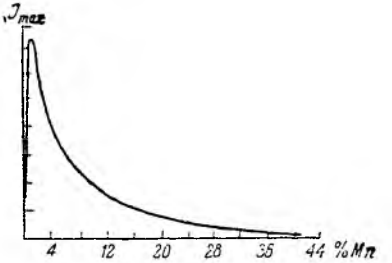


Рис. 175. Оптимум активации Mn-цинкборатных стекол по Нисуэндеру и Кону.

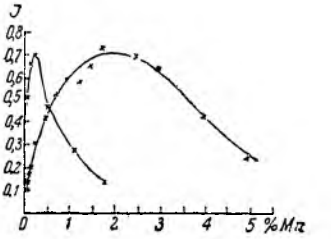


Рис. 176. Оптимум активирования Mn стекол по Кону.
Верхняя кривая для обычного стекла.

При возбуждении ультрафиолетовыми лучами происходит флуоресценция. Интенсивность свечения также зависит от длины волны возбуждающего света, увеличиваясь для более коротковолновой области возбуждения. Спектр флуоресценции марганец-цинкборатного стекла состоит из полосы 567—675 mμ с $\lambda_{max} = 610$ mμ. Для термолюминесценции этот максимум лежит около 605 ± 5 mμ. Кон и Харкинс [171] испытывали влияние двух активаторов — церия и марганца. Процесс изготовления стекол заключался в следующем. Окись цинка в количестве 6 ч. весовых смешивалась с 5 ч. борной кислоты и соответствующими количествами карбоната марганца и оксалата церия. Оба активатора брались химически чистыми. Смесь хорошо размешивалась и прокаливалась в платиновом тигле в муфельной печи до полной прозрачности и отсутствия пузырей. Затем стекло выливалось в подогретую до 400° графитовую форму и немедленно вместе с формой помещалось в электрическую печь при 400°, после чего стекло оставляли в печи медленно охлаждаться до комнатной температуры. Из полученных образцов шлифовкой и полировкой получались квадратные пластинки толщиной 2,7 *мм*, которые и подвергались исследованию. Интенсивность термолюминесценции измерялась при 100° поляризационным фотометром. Из полученных Коном и Харкинсом данных (рис. 177, 178) видно, что смесь двух активаторов (Ce + Mn) действует сильнее, чем каждый активатор в отдельности. При этом особенно сильное увеличение интенсивности термолюминесценции при любых из исследованных

концентраций получается для цериевого стекла. Наоборот, для марганцевого стекла наиболее сильный эффект получается при малом содержании церия. Следовательно, роль ведущего активатора играет марганец, а церий является лишь усилителем. Спектр излучения состоит из широкой полосы в красной, желтой и зеленой частях спектра.

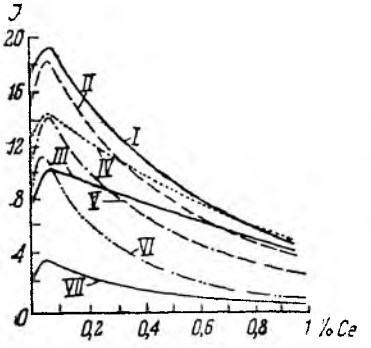


Рис. 177. Дополнительное активирование церием марганец-цинкборатных стекол по Кону и Харкинсу:

I — 0% Mn, *II* — 0,02% Mn, *III* — 0,05% Mn, *IV* — 0,1% Mn, *V* — 0,2% Mn, *VI* — 0,5% Mn, *VII* — 1,0% Mn.

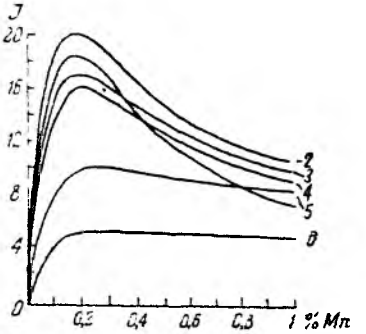


Рис. 178. Дополнительное активирование марганцем церий-цинкборатных стекол по Кону и Харкинсу:

1 — 0,0% Ce, *2* — 0,05% Ce, *3* — 0,1% Ce, *4* — 0,2% Ce, *5* — 0,5% Ce, *6* — 1,0% Ce.

Затем Нисуэндер и Кон исследовали также и смешанные стекла с торием (59%). Затухание их изучалось при + 135° и могло быть прослежено во времени до 2 час. (рис. 179). Торий-цинкборатные стекла характеризуются еще и тем, что, будучи возбужденными при низких температурах, они показывают термолюминесценцию уже при обычной температуре. Наконец, Кон исследовал природу термолюминесценции этих стекол. Образцы испытывались в течение 240 час. рентгеновским анализом на примеси кристаллических веществ, могущих дать люминесценцию, и показали полное отсутствие этих веществ.

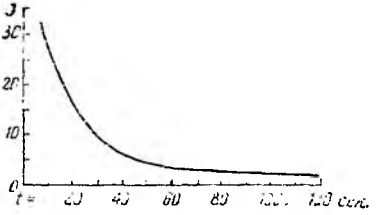


Рис. 179. Затухание термолюминесценции торий-цинкборатных стекол при температуре — 135° по Нисуэндеру и Кону.

В самое последнее время Морис Кюри [177] исследовал люминесценцию цинкборатных стекол состава $3ZnO \cdot 2B_2O_3$, активированных марганцем в концентрации $1{,}5Mn : 1000Zn_3B_4O_9$. Борат цинка подобного состава может быть получен как в стекловидном состоянии, так и в кристаллическом, причем по Ле-Шателье [1] обе модифи-

[1] С. г. **113**, 1034 (1891).

кации могут быть разделены воздействием соляной кислоты. При этом растворяется стекловидная модификация. Для получения же кристаллической модификации Кюри пользовался данными Мудэн-Муваля и Париса [1]. При исследовании люминесценции обоих модификаций кристаллический борат цинка показал яркую желтую весьма длительную фосфоресценцию. В то же время стекловидная модификация этими свойствами не обладает. Кюри указывает, что чистых фосфоресцирующих стекол не существует, и если в них наблюдается длительный процесс, то он вызван наличием кристаллического вещества. Флуоресценция же по своей интенсивности вообще более слаба, чем фосфоресценция.

Дальнейшие исследования над цинкборатными стеклами состава $3ZnO \cdot 2B_2O_3$ дали для разных активаторов следующие результаты:

Марганец (0,1%) — до кристаллизации слабая красноватая флуоресценция. Кристаллизация (800°, 1 час) дала яркую желтую фосфоресценцию, аналогичную $ZnS \cdot Cu$ по времени затухания и по истечении минуты еще равную 0,2 светосилы последнего. Плохое возбуждение от близкого ультрафиолета.

Свинец (1%) — аналогично предыдущему, после кристаллизации беловатая фосфоресценция. У истинного стекла слабая флуоресценция.

Висмут (0,1%) — белая флуоресценция и прекрасная синяя фосфоресценция после кристаллизации.

Самарий (1%) — как в стекле, так и в кристаллах яркая оранжевая флуоресценция. Фосфоресценция и термолюминесценция после кристаллизации.

Уран (1%) — только желтая флуоресценция.

Аналогичные результаты были получены и для обычного стекла, обладающего зеленой флуоресценцией. Кристаллизация (800°, 4 часа) дала зеленую фосфоресценцию и термолюминесценцию. Такое же действие оказывало добавление 1% CaF_2 (1200°, затем 4 часа при 800°).

В дальнейших работах Морис Кюри в основном подтверждает предыдущие выводы, но относит их к борату состава $ZnO \cdot 2B_2O_3 = ZnB_4O_7$. Последний при активации марганцем в стекловидном состоянии дает лишь слабую красноватую кратковременную люминесценцию, в то время как кристаллы показывают сильную, очень длительную, желтую фосфоресценцию. Последние также дают термолюминесценцию, но вынужденное затухание от красных и инфракрасных лучей отсутствует. По работам, произведенным совместно с Монтейро, кристаллизация в окислительной среде дает зеленую люминесценцию, а без окислителя — желтую, что отвечает наблюдениям Брюнингхауса [161] над обычным стеклом. Зеленый люминофор имеет большую устойчивость, но для обоих сохраняется гиперболический закон затухания

$$I = A(a + t)^{-\alpha} \qquad (49)$$

такой же, как и для ZnS.

---

[1] C. r. **202**, 2075 (1936).

Аналогичные стекла состава $ZnO \cdot B_2O_3$ (ZnO 57%, B_2O_3 43%) исследовались Кабакьяном [250]. Оптимум активации Mn 1%. Оптимум термолюминесценции находится при 500—600° и яркость ее более $3 \cdot 10^{-6}$ стильба. Термолюминесценция наблюдается до 1000°, причем в интервале 500—1000° вещество находится в аморфном, но еще не стекловидном состоянии, при 1000° плавится. Кристаллизация достигается при 600° в течение 5 мин.

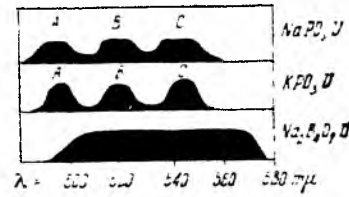


Рис. 180. Спектры урановых стекол по Никольсу и Слаттери.

Прочие стекла. Помимо силикатных и цинкборатных стекол, были также исследованы фосфатные стекла (KPO_3, $NaPO_3$, $Ca(PO_3)_2$ и бура. В основном исследовались редкие земли и уран [308]. Для $NaPO_3$ инертными оказались Tu, Dy, Tb, Nd, для буры — Y, Er, Pr, Nd. По Ингль и Гопкинсу [191] $Ca(PO_3)_2$ с MoO_3 дает зеленую флуоресценцию, Ce_2O_3 — бледнолиловую, Er_2O_3— бледнорозовую, La_2O_3— бледнопурпурную, Yb_2O_3— бледнорозовую, Nd_2O_3— бледнолиловую,

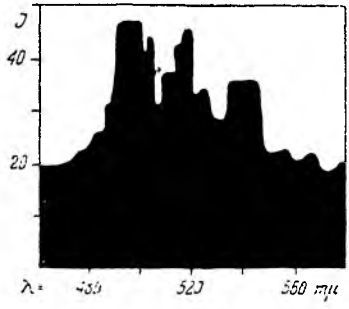


Рис. 181. Спектр $NaPO_3 \cdot U$ по Никольсу и Слаттери.

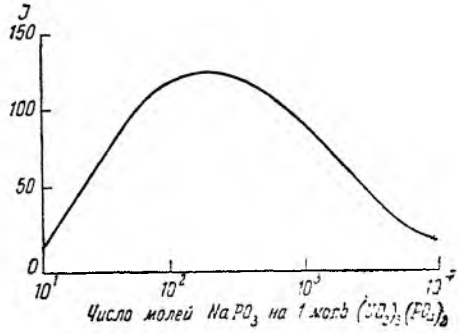


Рис. 182. Оптимум активации ураном для $NaPO_3 \cdot U$ по Никольсу и Слаттери.

Sm_2O_3 — красную, CuO — светлоголубую. Интенсивность свечения убывает в ряду

$$Mo > Cu > Nd > Sm = Er > Yb > La > Ce.$$

Свойства прочих стекол представлены в табл. 55 и рис. 180—182. Характерной особенностью этих стекол является оптимум содержания урана (0,1—0,01%), выше которого люминесценция исчезает. Зато спектры люминесценции очень сильно размыты по сравнению со спектрами чистых ураниловых солей, хотя лежат в тех же спектральных пределах (500—600 mμ). Для KPO_3, $NaPO_3$ и $Na_2B_4O_7$ выявлены диффузные, но ясно разделенные максимумы полос, отвечающие разделенным полосам спектров ураниловых солей.

Таблица 55

Свечение фосфатных и боратных стекол по Никольсу [17]

Растворитель	Активатор	Фотолюминесценция		Катодолюминесценция	
		Цвет свечения	λ_{max}, mμ	Цвет свечения	λ_{max}, mμ
$NaPO_3$	Eu	Розоватый	—	Красный	660, 615, 592, 512
	Sm	Красный	647, 602, 542	Красный	647, 602, 542
	Y	Желтовато-голубой	—	Отсутствует	—
	U	Зеленый	501	Зеленый	479—567
$Na_2B_4O_7$	Tu	Зеленоватый	—	Фиолетовый	—
	Eu	Вишнево-красный	—	Яркокрасный	618, 615
	Dy	Зеленый	—	Зеленый	—
	Tb	Ярковеленый	—	Ярковеленый	—
	Sm	Красный	650 и др.	Красный	650, 640, 610, 598, 575, 565, 510
	Ce	Синий [115]	400	—	—
	U	Зеленый	—	Зеленый	502, 526, 550

ОТДЕЛ IV

ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ НАУЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

Глава XIII

КРИСТАЛЛОЛЮМИНОФОРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ

(люминофоры Ленарда)

Помимо сульфидов Ca, Sr, Ba, Zn и Cd способностью люминесцировать обладают также и сульфиды Mg, Be, Na, Rb. Несколько особняком в силу своих физико-химических особенностей стоит сульфид кремния SiS_2, который поэтому будет рассматриваться в группе нитридов. Сульфиды же щелочно-земельных металлов (CaS, SrS, BaS) и ZnS были подробно рассмотрены выше.

§ 1. Сульфид магния

Сульфид магния может быть получен при помощи нескольких способов, к числу которых относятся:

Синтетический метод

$$Mg + S = MgS.$$

Процесс идет с очень большим выделением тепла и, подобно взрывному методу Кусталя и Преве для получения ZnS, требует применения замедляющих плавней. Получение хорошо люминесцирующего препарата довольно затруднительно.

Обменно-восстановительный метод[1]

$$MgSO_4 + CS_2 = MgS + CO_2 + SO_2,$$

предложенный Тиде и его школой и заключающийся в восстановлении сульфата магния парами сероуглерода в струе азота.

Металло-восстановительный метод[2]. Предложен автором настоящей книги, но не дает чистого люминофора. Метод заключается в восстановлении сульфатов (или сульфитов) порошкообразными элементами II и III группы, например:

$$\begin{aligned} MgSO_4 + 4Be &= MgS + 4BeO; \\ MgSO_4 + 4Mg &= MgS + 4MgO; \\ MgSO_4 + 4Ca &= MgS + 4CaO; \\ 3MgSO_4 + 8Al &= 3MgS + 4Al_2O_3. \end{aligned}$$

[1] Герм. пат. 404491 (1921); 366902 (1923).

[2] Авт. свидет. СССР 42233 (1935).

Эти способы, повидимому, дают сульфид, смешанный с соответствующим окислом. При этом теоретические выхода MgS получаются

для	Be	~ 35%
»	Mg	~ 26%
»	Ca	~ 20%
»	Al	~ 28%

В случае же применения Ca нетрудно получить смешанный люминофор MgCaS со следующим соотношением компонентов

без восстановления —	MgS	~10%,	с восстановлением ~16%
	CaS	~38%,	~84%
	$CaSO_4$	~52%,	~0%.

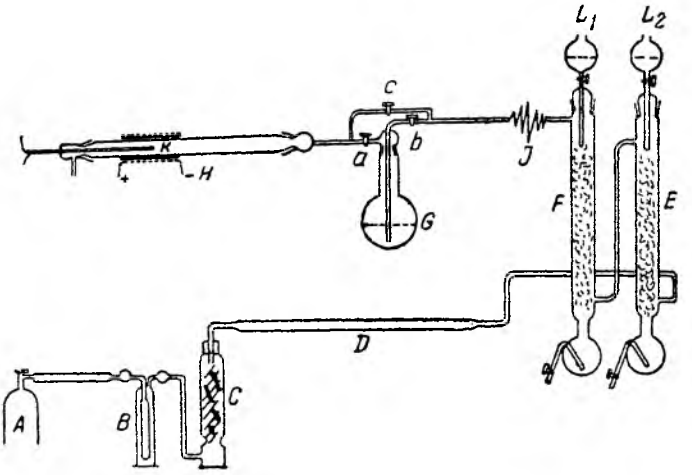


Рис. 183. Схема аппарата для получения сульфидов по методу Тиде.

Наибольший интерес представляет получение MgS по сероуглеродному методу Тиде, приложимому вообще ко всем сульфидным люминофорам II группы. Процессы проходят при температурах 800—1000° (для ZnS 1000°) в специально сконструированном аппарате (рис. 183). Вещество помещается в фарфоровую, кварцевую или платиновую лодочку *K*, которая вставлена в фарфоровую трубку *H* с электрическим обогревом. Прокаливание производится в струе азота, выпускаемого из бомбы *A* и проходящего последовательно промывалку *B* с NH_4OH, колонку *C* с натронной известью, затем нагреваемую докрасна трубку *D* с красной медью и потом две специальной конструкции колонки *E* и *F*, орошаемые серной кислотой из капельных воронок L_1, L_2. В колбе *G* азот проходит через CS_2 и насыщается его парами, после чего уже поступает в реакционную трубку *H*. Желательно весь аппарат иметь цельнопаянным. Шлифы и краны следует смазывать H_2SO_4 или H_3PO_4.

Процесс проводят следующим образом. Сначала при закрытых кранах *a* и *b* у колбы *G* и открытом кране *c* накаливают трубку *D*

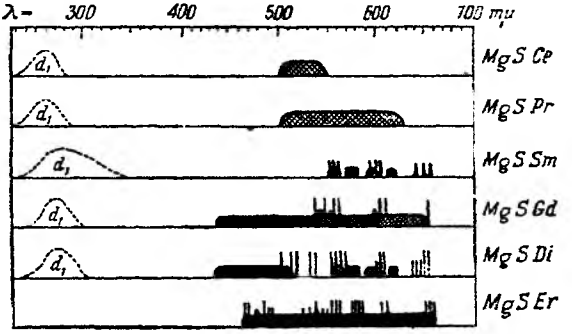


Рис. 184. Спектры MgS-люминофоров по Тиде. Черным представлена область катодолюминесценции, штриховкой—фотолюминесценции.

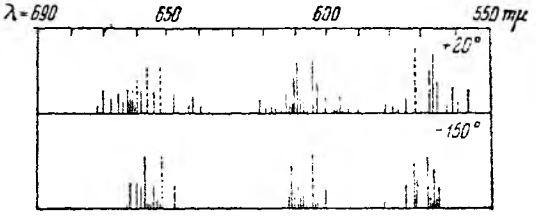


Рис. 185. Спектр MgS · Sm по Шаперу.

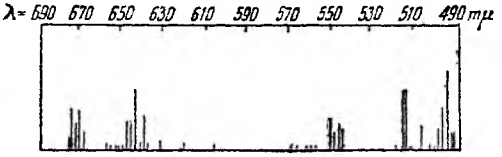


Рис. 186. Спектр MgS · Pr по Шаперу.

Характеристика магний-сульфидных люминофоров[1]

Таблица 56

Активатор	Возбуждение												Излучение			Вынужденное затухание	
	d_0	D_0	d_1	D_1	d_2	D_2	d_3	D_3	d_4	D_4	d_5	D_5	λ_{max}, mμ	интенсивность	оптимальная температура для длительного процесса, °С	свето-вспышки λ_{max}, mμ	гашения λ_{max}, mμ
Mn	—	—	340	115	265	90	—	—	—	—	—	—	665	4	−50 +80	—	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	573	1	—	—	—
Ag	430	143	350	117	300	100	—	—	—	—	—	—	460	2	—	850	1100
Sb	410	137	350	117	294	98	265	88	235	78	—	—					
	—		(464)	—	(300)	—	(318)	—	(291)	—	(270)	—	531	7—8	100 + 200	700—900	—
Pb	290	97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	540	2	—	—	—
Bi	415	139	320	107	248	82	—	—	—	—	—	—	443	6—7	— 150 + 400	—	760, 980
Sm	315	105	—	—	(280)	—	—	—	—	—	—	—	$\left\{\begin{array}{l}\alpha_a = 656{,}652\\ \alpha_b = 610{,}604\\ \alpha_c = 573{,}563\end{array}\right\}$	3	мгновенный процесс	—	—
Pr	440	147	345	115	(260)	—	—	—	—	—	—	—	644, 515, 490	1	—	—	—
Ce	—	—	—	—	260	—	—	—	—	—	—	—	(500—550)	—	—	—	—
Gd	—	—	—	—	250	—	—	—	—	—	—	—	(540, 580, 620)	—	—	—	—
Di	—	—	—	—	250	—	—	—	—	—	—	—	(644, 590, 550)	—	—	—	—

[1] Цифры в скобках недостаточно точно установлены.

и пускают медленный ток азота из бомбы *A* и тогда включают печь при *H*, нагревая трубку до 750°. После этого, по окончательном вытеснении воздуха из аппарата, включают колбу и повышают температуру до 900—1000° и выдерживают ее 15 мин. После окончания реакции нагревают люминофор еще некоторое время в струе чистого азота (краны *a* и *b* выключены) и выключают обогрев печи *H*. После охлаждения препарат вынимают.

Свойства активаторов для MgS представлены в табл. 56 и рис. 184—186.

Ухудшаются в ряду

$$Sb > Bi > Mn > Ce > Di > Pr > Sm > Gd > Pb > Ag > Cu > Nd$$

От катодных лучей хорошо возбуждаются MgS · Sm, MgS · Gd, MgS . Er, MgS · Di; от света MgS · Sb, MgS · Bi, MgS · Mn; для катодных лучей пригодны также La, Sc; Th, Zr. Кроме случаев применения редких земель, спектр состоит из одной полосы. Только Sb имеет длительный процесс, остальные в основном ярки лишь при мгновенном процессе. Получение производится без помощи плавней (табл. 57).

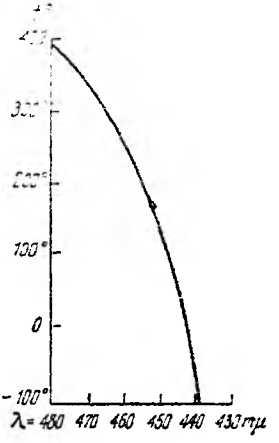


Рис. 187. Сдвиг максимума излучения MgS · Bi от температуры по Шаперу.

Для MgS · Bi характерен сильный сдвиг максимума полосы в зависимости от температуры (рис. 187).

Таблица 57

Магний-сульфидные люминофоры для научных целей [1]

№ рецепта	Активатор	Цвет свечения	Концентрация, *г* на 1 *г* люминофора	Условия прокаливания	
				температура, °С	время, мин.
258	Mn	Темнокрасный	0,001000	900—1050	15
259	Sb	Желто-зеленый	0,000010	1100	20
260	Bi	Фиолетовый	0,001300	900—1050	15
261	Cu	Зеленый	0,000008	1000	10
262	Ag	Голубой	0,000300	950	10
			0,000300	1100	20
263	Pb	Желто-зеленый	0,000100	1500	20
264	Sm	Желтый	0,001000	900—1050	15
			0,000500	1000	30
265	Pr	Голубой	0,000050	1000	10
266	Nd	Зеленый	0,000050	1000	10
267	Ce	Зеленый	0,001000	900—1050	15

[1] По Шаперу [366], Тиде [408] и Томашеку [421].

§ 2. Сульфид бериллия

Тиде и Гольдшмидт [414] получали BeS по методу Лебо-Миляйтнера-Штейнметца из $BeCl_2$ и H_2S, т. е. по реакции

$$BeCl_2 + H_2S \rightleftarrows BeS + 2HCl$$

Непосредственно полученный BeS не светился и содержал следы $BeCl_2$. Исходный $BeCl_2$ получался по уравнению (приблизительно)

$$2BeO + C + 2Cl_2 = 2BeCl_2 + CO_2,$$

и активатор добавлялся в смесь BeO + C. Активаторами оказались лишь Sb и Bi, плавнем же служили, повидимому, следы $BeCl_2$. Свечение исключительно слабое и обнаруживается лишь специальными приемами. Sb дает желтовато-белое свечение, Bi — слабофиолетовое, Fe — голубоватое.

§ 3. Сульфиды натрия и рубидия

Получение их осуществлялось либо путем прокаливания NaOH в струе сероводорода, либо восстановлением Rb_2SO_4 в струе H_2, т. е. по уравнениям:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O,$$

или

$$Rb_2SO_4 + 4H_2 = Rb_2S + 4H_2O.$$

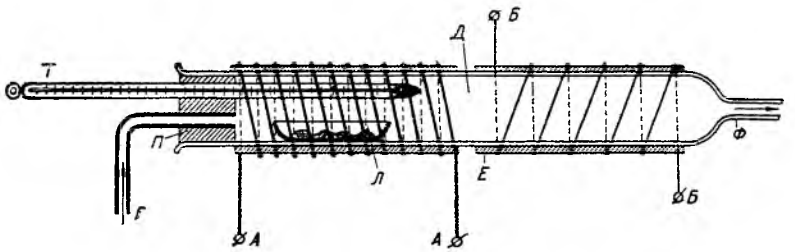


Рис. 188. Аппарат для получения щелочносульфидных фосфоров по Тиде и Рейнике:

А — электрообмотка на 650°, *Б* — электрообмотка на 200°, *Д* — тугоплавкая трубка, *Е* — изолирующая обмотка, *Г* — впуск газа, *П* — асбестовая пробка, *Л* — графитовая лодочка, *Т* — термометр на 700°, *П* — асбестовая пробка.

Для получения сульфидов щелочных металлов (Na_2S, Rb_2S) Тиде и Райнике был сконструирован прибор, показанный на рис. 188. Фарфоровая или стеклянная тугоплавкая трубка *Д* обматывается двумя секциями проволоки — одной *А*, дающей при пропускании тока температуру в 650°, и второй *Б*, дающей температуру 200° и употребляемой для удаления паров воды. Сульфиды помещаются в количестве 0,2 *г* в графитовую лодочку *А* длиной в 60 *мм*. Весьма существенной является форма лодочки: отсутствуют передняя и задняя стенки (на рисунке не показано), так что получается графитовый желобок. Через трубку *Г* пропускают ток азота и осторожно нагревают, пока при 550° не наступит явственное пожелтение.

Тогда поднимают температуру до слабокрасного каления, выдерживают 2 мин. и быстро охлаждают в струе азота.

Приводим характеристику некоторых полученных таким образом люминофоров $Na_2S \cdot Fe$. Активация 0,5 *мл* 10%-ного раствора $FeCl_3 \cdot H_2O$ в 200 *мл* спирта на 20—40,0 *г* NaOH. Свечение зеленое, $I = 5$, $d_1 = 310$ mμ, нижнее мгновенное состояние 75°, верхнее + 105°. Имеется, кроме того, голубая полоса $d_2 = 239$ mμ, $d_3 = 225$ mμ со свечением порядка мгновенного процесса. От жестких катодных лучей — голубое свечение с растянутым континуумом, от мягких — зеленая полоса $\lambda_{max} = 505$—560 mμ, со слабым континуумом. Для $Na_2S \cdot Cu$ — активация гидридом меди, слабое желтоватое свечение, полоса $\lambda_{max} = 510$—650 mμ, $\lambda_{max} = 550$ mμ. Для Rb_2S активатор неизвестен, полосы возбуждения $d_1 = 350$—450 mμ, $d_2 = 245$—310 mμ ($d_{2max} = 252$ mμ). Спектр непрерывный, свечение голубоватое, нижнее мгновенное состояние — 75°, верхнее — 380°. Препараты обладают гасящим трибоэффектом. Na_2SFe слабо возбуждается рентгеновыми лучами и лучами Ra (рис. 189).

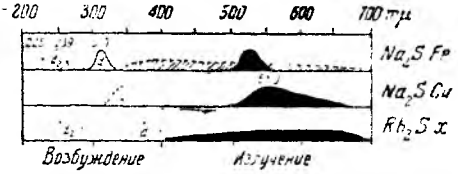


Рис. 189. Спектры щелочносульфидных фосфоров по Тиде и Рейнике.

§ 4. Селениды щелочноземельных металлов

Фосфоресцирующие селениды весьма чувствительны к незначительным количествам серы, причем тогда появляется излучение, свойственное сульфидам. Получение селенидов совершенно аналогично получению сульфидов. Люминофоры, особенно SrSe и BaSe, отличаются большой чувствительностью к воздуху и немедленно по изготовлении должны помещаться в запаянные (в случае BaSe даже в вакууме) трубки.

Томашек [69] указывает такие условия их изготовления: 10 *г* CaO (или $SrCO_3$, $BaCO_3$) хорошо смешивают с 5 *г* селена и смесь вносят в низкий фарфоровый тигель с широким дном, покрытым на 5 *мм* слоем карбоната. Смесь выдавливают в тигель из стеклянной трубки в виде палочек (длиной в высоту тигля) и кругом обкладывают карбонатом, загружая за один раз 8—10 *г* смеси. Процесс образования растворителя при 1000° занимает для CaSe 30 мин., для SrSe 45 мин. и BaSe 60 мин. BaSe рекомендуется перед переводом в люминофор еще раз прокаливать. Увеличение количества селена против указанного выше не дает никаких преимуществ (табл. 57). Приготовление же самих люминофоров совершается так же, как и для сульфидов; навеска 1—3 *г*. Плавни оказывают малое влияние.

Большинство селенидов характеризуется оптимумами свечения при низких температурах, т. е. верхнее мгновенное состояние у них лежит очень низко. Полоса фосфоресценции обычно одна, длитель-

ность и интенсивность ее относительно невелики. Цвет свечения уже через 1 мин. становится неразличаемым, и потому селениды считаются препаратами хорошими (очень сильными), если цвет свечения еще распознаваем по истечении первой минуты, средними — через полминуты и слабыми, если свечение затухает через несколько секунд (табл. 58 и 59).

При RSe по сравнению с RS происходит большой сдвиг в длинноволновую часть спектра. Большинство люминофоров светит желтыми и оранжевыми цветами. Активаторы для различных люминофоров располагаются по своей силе в следующие ряды:

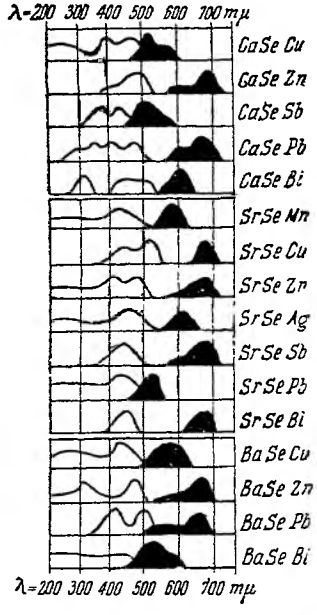


Рис. 190. Спектры селенидных фосфоров по Киттельману.

$$CaSe — Sb > Cu > Pb \geqslant Zn > Bi;$$

$$SrSe — Cu \geqslant Ag > Pb > Sb > Zn \geq Mn > Bi;$$

$$BaSe — Cu > Bi > Zn > Pb.$$

Спектры — см. рис. 190.

Следует отметить значительную чувствительность селенидов (большую, чем у сульфидов) к вынужденному затуханию.

§ 5. Окислы общей формулы RO

О к и с л ы щ е л о ч н о - з е м е л ь н ы х м е т а л л о в. Для этих окисей сила растворителей убывает в ряду

$$CaO > SrO > BaO\ (BaCO_3).$$

Действие активаторов представлено в табл. 60 и сила их убывает в ряду:

$$Tb > Sm \geqq Bi > Pb > Cu \geqq Mn > Sb,\ Pb,$$

но для BaO расположение несколько иное

$$Bi > Cu > Sm > Pb.$$

Для редких земель в CaO активаторы по своей силе могут быть расположены в следующий ряд [382]:

$$Tb > Eu > Dy > Sm > Pr > Nd.$$

В ряду окислов металлов II группы, активированных самарием, Томашек и Дейчбейн [437] (рис. 191) нашли, что они по интенсивности свечения располагаются в ряд

$$CaO > SrO > MgO,\ BeO > BaO.$$

Цвет свечения $CaO \cdot Nd$ — фиолетовый, $CaO \cdot Tb$ — голубой, $SrO \cdot Tb$ — синий, $CaO \cdot Er$ — зеленоватый (катодолюминесценция), $CaO \cdot Ag$ — ультрафиолетовый (рис. 192 и 193). $BaO \cdot Pr$ не све-

тит. Наиболее продолжительно свечение CaO · Bi. У SrO · Pr замечается преобладание β-излучения, почему свечение переходит из красного в зеленое с $I = 2—3$. Вообще же большинство RO являются термолюминофорами.

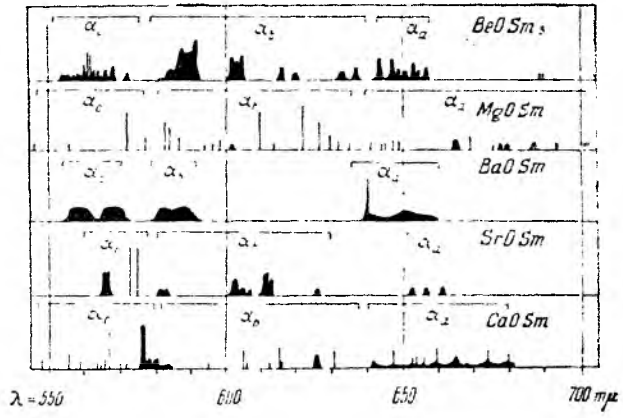


Рис. 191. Спектры RO · Sm-люминофоров по Томашеку и Дейчбейну.

Наиболее благоприятными плавнями в большинстве случаев являются фториды и хлориды для CaO и SrO и фосфаты для BaO. Изготовление — см. табл. 61, 61а.

Юльс [195, 488ж] приводит данные о люминесценции чистого неактивирован-

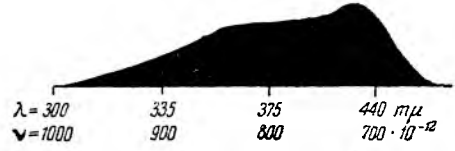


Рис. 192. Спектр CaO · Ag по Шелленбергу.

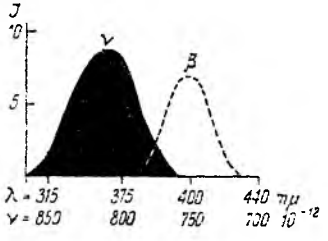


Рис. 193. Спектр CaO · Pb по Шелленбергу.

ного CaO при низких температурах. Исследованное им свечение CaO · Bi было анализировано и частоты полосатого спектра уложились в формулы, аналогичные применяемым для серий излучения газообразных молекул.

По одному из последних патентов окиси Ca, Sr и Ba, активированные 2% MnO_2, предложены для газосветных люминесцентных ламп [1].

[1] Франц. пат. 837982 (1939). Англ. пат. 501490 (1939).

Таблица 58

Свечение щелочноземельных селенидов [1]

Растворитель	Активатор	Излучение [2]				Возбуждение, mμ		Собственный цвет	Длительность
		λ_{max} mμ	оптимальная температура длительного процесса, °C	верхнее мгновенное состояние, °C	интенсивность	d_1	d_2		
CaSe	Cu	α=494	—78	200	5	405	—	Серый	+ +
	Zn	α=563	—78	>100	4	415	—	Ярко-желтый	+ +
	Sb	α=586	+20	>200	6	425	—	Ярко-желтый	+ + +
	Pb	α=525	+20	<200	4	400	—	Желтоватый	+ +
	Bi	α=662	+15	200	3—4	460	375	Желтоватый	+ +
SrSe	Mn	α=659	(—180) (+200)	>200	3	460	335	Желто-зеленый	+
		β=470	—180	—	—	335	—	—	—
	Cu	α=509	+ 15	>200	5—6	475	—	Серо-зеленый	+ + + +
	Zn	α=584	+15	>200	3—4	450	295	Розовый	+
	Ag	α=482	(—78)	>200	5	405	360	—	+ +
		β=?	(+100)	—	—	360	—	—	—
	Sb	α=656	—78	>200	3	460	305	Желтоватый	+ +
	Pb	α=492	—180	>200	4	440	370	Белый	+
	Bi	α=540	(—180)	>100	2—3	480	395	Желтый	+
		γ=646	—(+100)	—	—	—	—	—	—
BaSe	Cu	α=590	+15	>200	4	465	—	Красноватый, желтый	+ +
		γ=670	—180						
	Zn	α=662	—180	100	2—3	415	—	Оранжевый	+
	Pr	α=668	—78	<100	2—3	430	—	Темно-желтый	+
	Bi	α=660	< + 15	>100	2—3	500	430	Оранжевый	+ +

[1] По Паули и Киттельману [324, 256a].
[2] В скобках приведены недостаточно точно установленные данные.

Таблица 59

Рецептура селенидных люминофоров для научных целей [1]

№ рецепта	Активатор	Концентрация [2]	Цвет свечения	Плавни, *мг*				Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, мин.	Излучение
				$Na_2B_4O_7$	KCl	Li_3PO_4	CaF_2			
			1. Селенид кальция							
268	Cu	0,000540*	Светлозеленый	—	—	50	—	900	10	α
269	—	0,000320	»	—	—	70	—	900	15	α
270	—	0,000360	»	—	—	—	—	900	10	α
271	Zn	0,000900*	Желто-зеленый	50	30	—	70	900	12	γ
272	—	0,000700	»	—	—	—	—	900	10	α
273	Sb	0,002000*	Желтый	—	—	—	—	900	10	α
274	Pb	0,000400*	Зелено-желтый	—	—	—	10	900	17	α+γ
275	Bi	0,000150	Желтый	40	—	—	—	900	12	γ
276	—	0,000240*	»	40	—	—	—	900	12	β+γ
277	—	0,000240*	»	50	—	—	—	900	15	β+γ
278	—	0,000024*	»	—	—	—	—	900	15	γ?
			2. Селенид стронция							
279	Cu	0,000090	Темнозеленый	35	—	15	—	900	15	α
280	—	0,000270*	»	30	—	—	—	1000	15	α
281	Mn	0,000025*	Оранжевый	15	—	—	15	900	16	α

[1] По Паули [324], Киттельману [256а].
[2] Звездочками отмечены оптимальные значения.

Продолжение табл. 59

№ рецепта	Активатор	Концентрация г	Цвет свечения	Плавни. мг				Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, мин.	Излучение
				$Na_2B_4O_7$	KCl	Li_3PO_4	CaF_2			
282	Zn	0,003000*	Желтый	—	—	—	70	1000	12	α
283	—	0,003000*	»	—	—	—	—	900	10	α
284	Ag	0,000100	Сине-зеленый	—	—	50	—	900	20	α+β
285	—	0,000050*	»	—	—	30	—	900	10	α+β
286	—	0,000050*	»	30	—	—	—	900	15	α+β
287	Sb	0,002500	Оранжевый	25	—	—	—	900	8	α+β
288	—	0,001500*	»	25	—	—	—	900	8.	α+β
289	—	0,000500	Оранжевый	—	—	—	—	900	10	α+β
290	—	0,001000	»	—	—	—	—	900	10	α+β
291	Pb	0,000140	Зеленый	—	—	5	—	900	12	β
292	—	0,000210*	»	—	—	50	—	900	10	β
293	Bi	0,000200*	Желтый	50	—	—	—	900	8—10	γ+α
			3. Селенид бария							
294	Cu	0,000120	Желтый	—	—	—	20	900	6	α
295	—	0,000360*	»	50	—	—	—	1000	10	α
296	—	0,000360*	»	—	—	—	50	1000	10	α
297	—	0,000360*	»	—	—	50	—	1000	10	α
298	Zn	0,000800*	Оранжевый	—	30	—	20	1000	15	α
299	Pb	0,000280*	»	10	—	—	—	1000	12	α
300	—	0,000450	»	90	—	—	—	1000	8	α
301	Bi	0,000240*	»	—	—	—	50	1000	20	β

Окись кальция обладает также и кандолюминесценцией. По данным Никольса и Бордмана [303] при активации лантаном отношение $\frac{I_s}{I_t}$ для температуры 1267° через желтый фильтр отвечает 1,3 через красный 25,0, а при активации тербием (940°) желтый фильтр 2,0, красный 63,0.

Окиси бериллия и магния. Люминесцирующая окись бериллия была получена Травничеком при активации самарием в присутствии плавней LiCl, NaCl, CsCl (?) в количестве 0,006 *г* на 1,0 *г* $BeCl_2$, из которого потом прямым прокаливанием получалась окись. Применение плавней играет существенную роль, но время прокаливания не оказывает заметного влияния. Слабое зеленовато-желтое свечение [440].

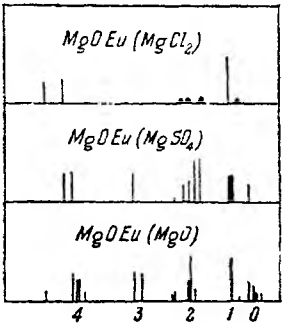


Рис. 194. Три типа спектров MgO · Eu по Томашеку.

Окись бериллия, активированная Sm, была изучена также Томашеком и Дейчбейном [437]; при возбуждении катодными лучами она светила желтоватым светом. Лучшие результаты получаются при прокаливании $BeCO_3$ при 800° в течение 5 мин. без применения плавней. Высокая температура и применение плавней по данным этих авторов оказывают неблагоприятное влияние. Окись магния, активированную с самарием, указанные авторы получали тремя способами, дающими три разных типа свечения (I, II, III). Для получения типа I MgO + Sm прокаливается при яркокрасном калении в течение 20 мин.; для типа II $MgSO_4$ + Sm прокаливается при яркожелтом калении в течение 20 мин.; для типа III $MgCl_2$ + + Sm прокаливается при яркокрасном калении в течение 20 мин. Плавни видимо не играют особой роли. Аналогично самарию ведет себя и европий [488к] (рис. 194).

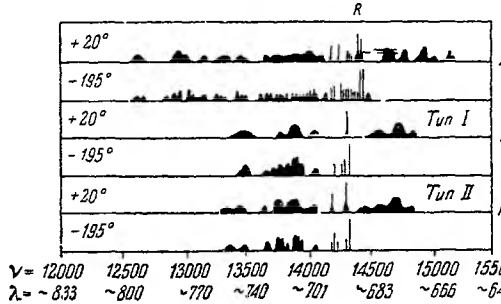


Рис. 195. Спектры хром-оксидных люминофоров по Дейчбейну.

Для MgO в основном наблюдался лишь мгновенный процесс, вызываемый катодными и каналовыми лучами. Наилучшим активатором для катодолюминофоров на основе окиси магния является хром.

Дейчбейн получал MgO · Cr без плавней прокаливанием с 0,002 Cr : 1,0 MgO при 1400° в течение 15 мин. [184]. Свечение яркокрасное, с марганцем зеленое (рис. 195).

Таблица 60

Характеристика щелочно-земельно-оксидных люминофоров [1]

	Активатор	Растворитель	Возбуждение, mμ				Излучение, mμ				Оптимальная температура длительного процесса °С	Верхнее мгновенное состояние, °С
							Фотолюминесценция			Катодолюминесценция		
			d_1	d_2	d_3	d_4	α	β	γ			
Полосовые	Mn	CaO	396	330	270	—	590	—	—	—	+150 +250	>450
		SrO	400	311	270	—	530	—	—	—	+100 +150	>200
	Cu	CaO	400	336	271	215	480	—	—	—	+300 +400	—
		—	—	—	—	—	—	—	600	—	+150 +200	>450
		SrO	402	342	280	—	520	Голубой	—	—	+200 +300	>500
		BaO	—	350	—	—	590	—	—	—	— 40 + 10	>100
		—	378	—	(274)	—	—	—	470	—	100	>100
	Sb	CaO	279	—	—	—	570	(460)	510	—	+ 20	100
		SrO	354	—	—	—	желтый	—	зеленый	—	—	—
	Pb	CaO	385	320	268	—	570	—	600	—	+100 +350	>400
		—	390	320	261	—	—	430	—	—	+150 +300	~700
		SrO	397	340	280	—	525	—	—	—	—	>300
		—	386	320	264	—	—	440	—	—	+200 +300	>450
		BaO	—	370	308	—	—	540	—	—	100	>200
	Bi	CaO	385	282	—	—	435	—	—	—	+300 +350	~700
							450		—	—	+250 +300	>500

Линейчатые

Sm	CaO	380	—	(265)	220	α_a=(660)	α_b=615 605	α_c=576 568	α_a=660 α_b=605 α_c=576 568	+40 +60	+400
	SrO	—	—	—	230	α_a	α_b=(611)	α_c=575 573	—	−60	+100
	BaO	—	—	—	—	—	—	—	α_a=608—592 α_b=569—564 α_c=562—556	—	—
Pr	CaO	—	—	340	(220)	α_a=619	β=596	α_b=483	α_a=633 626 607 α_b=517 483	+100	+290
	SrO	—	—	315	227, 255	α_a=650	β=520	α_b=487	α_a=607 β=520 513 α_b=486	α = +100 β = −55	α=370 β = 80
Nd	CaO	—	—	—	—	—	—	—	457, 429, 423	—	—
Eu	CaO	—	—	—	—	—	—	—	613, 593	—	—
Gd	CaO	—	—	—	—	—	—	—	316—313	—	—
Tb	CaO	—	—	286	—	α=599—556	β=440—435	—	α=555—552, 519, 542 β=485, 437 419	+100	+320
	SrO	—	360	275	(220)	α_a=630—600	α_b=556—449	β=440—435	—	+200	+330
Dy	CaO	—	—	—	—	—	—	—	585	—	—
Er	CaO	—	—	—	—	—	—	—	408 (560—550)	—	—

Таблица 61

Кальций-оксидные люминофоры для научных целей[1]

№ рецепта	Активатор	Цвет свечения	Преобладающая полоса излучения	Концентрация активатора	Плавни, *мг*	Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, мин.	Интенсивность
			Основные рецепты по Томашеку [465]					
302	Mn	Желтый	α	0,000500	NaCl—100	960	15	4
303	Cu	Голубой	α	0,000100	NaF—100; MgF_2—100	960	16	3
304	—	Оранжевый	γ	0,000900	NaF—110; MgF_2—100	950	20	3
305	Pr	Красный	α	0,002400	CaF_2—5; K_2SO_4—5	1150	30	4
306	Sm	Желтый	α	0 001800	NaCl—60; K_2SO_4—30	1150	15	7
307	Pb	»	γ	0 001000	CaF_2—60	950	20	4
308	—	Синий	β	0,000300	NaCl—100	950	20	4
309	Bi	Фиолетовый	α	0,000320	NaCl—100	950	20	6
			Дополнительные рецепты					
310	Sb	Зеленый	β+γ	0 000100	CaF_2—100; $Na_2B_4O_7$—100; KCl—100	950	10	—
311	—	»	α+β	0 000100	CaF_2—100; NH_4Cl—100	950	30	—
312	Cu	Голубой	α	0 000100	NaCl—100	950	16	—
313	—	Оранжевый	γ	0.000300	CaF_2—30	950	20	—
314	—	»	γ	0,000900	—	1100	20	—
315	Pr	Красный	α	0,002400	CaF_2—50; K_2SO_4—100	1200	30	3
316	—	»	α	0,010000	K_2SO_4—20; NH_4F—10	1200	30	—
317	—	»	α	0,004000	NaF—100; K_2SO_4—50	1200	15	—
318	Bi	Пурпурно-	α	0.000500	MgF_2—100	1050	20	—
319	—	фиолетовый	α	0,000250	NaCl—100	1050	20	—

[1] По Шмидту [382], Гиршу [84], Томашеку [428], Шаперу [366], Эверту [193].

Таблица 61а

Рецептура стронций- и барий-оксидных люминофоров для научных целей

№ рецепта	Активатор	Цвет свечения	Преобладающая полоса излучения	Концентрация	Плавни, *мг*	Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, мин.	Интенсивность
			а) Окись (карбонат) стронция					
320	Mn	Зеленый	α	0,000500	NaCl—100	950	15	4
321	Cu	»	α	0,000100	CaF_2—10; Li_3PO_4—10	950	20	4
322	Pb	Сине-зеленый	α+β	0,000100	NaF—100	950	10	5
323	Bi	Синий	α	0.000100	MgF_2—60	950	20	7
324	Sm	Желтый	α	0,000150	NaCl—10	950	10	5
325	Sb	Зеленый	α+γ	0 000100	CaF_2—50	950	30	—
326	Pr	Красный	α	0 010000	NH_4F—20	900	10	—
327	—	»	α	0,006400	Na_2SO_4—50	1200	20	—
			б) Окись (карбонат) бария					
328	Cu	Желтый	α	0,000010	Li_3PO_4—100	750	15	4
329	—	Синий	β	0,000100	Li_3PO_4—100	750	15	4
330	Pb	Желто-зеленый	β	0,000100	Na_2HPO_4—100	850	15	4
331	Bi	Зеленый	α	0.000400	Li_3PO_4—60	750	15	6

Тиде [411] считает марганец хорошим активатором для окиси магния при оптимуме содержания 1 *мг* Mn на 1 *г* MgO. Плавни не обязательны. При возбуждении катодными лучами MgO · Mn дает очень яркую желто-красную флуоресценцию и многосекундное послесвечение. Следовательно, данные Тиде отличаются от данных старых авторов (Лекок-де-Буабодран [273]) по цвету свечения. Возможно, что в этом играет известную роль валентность марганца.

Окиси бериллия и магния обладают также и кандолюминесценцией. По данным Никольса и Бордмана [303] наиболее сильными активаторами являются для BeO неодим, для MgO диспрозий, эрбий, лантан. При рассматривании через желтый и красный светофильтры получаются следующие отношения $\frac{I_s}{I_t}$:

BeO . Nd	при	800—900°	желтый — 4,3, красный — 7,0
MgO . Dy	»	1069°	желтый — 6,9, красный — 3,5
MgO . Er	»	1083°	суммарное — 1,74
MgO . La	»	1083°	желтый — 3,0, красный — 1,0.

Окись цинка. Окись цинка была изучена Шмидтом [384] и Тафелем [443] при возбуждении катодными и каналовыми лучами; была наблюдаема также люминесценция и от видимого света. Для получения окиси цинка, обладающей мгновенным процессом, ее активируют следами Cd, после чего она дает интенсивное свечение от зеленого до желтого цвета.

Окись цинка можно возбудить также и от пламени; по Никольсу при 568—700° красное свечение, при 700—940°— желто-зеленое. Однако активатор в этом случае неизвестен.

Кутцельниг [144] изучал люминесценцию окиси цинка, получающейся при гидролизе цинк-метила; полученная таким способом ZnO без прокаливания не люминесцировала, что Кутцельниг и Бейтель [146] считают гарантией отсутствия активатора. При поглощении углекислоты воздуха образуется основной карбонат, который начинает люминесцировать от ультрафиолетовых лучей. Явление гасящего трибоэффекта тем сильнее, чем более сильно прокален препарат, и сопровождается бурой окраской. Препараты, полученные при обычной температуре, окрашены в белый цвет и не обладают трибоэффектом. При 600° способность к флуоресценции минимальная, с повышением температуры прокаливания она сильно увеличивается.

Гидрат окиси цинка самостоятельно не светит, но основной сульфат $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ дает сильную голубовато-белую флуоресценцию, основной нитрат — зеленовато-белую, основной хлорид — яркую голубовато-белую. Гидроцинкит, основной карбонат $5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$, обладает сильной голубовато-белой флуоресценцией. Все эти производные цинка люминесцируют лишь в кристаллическом состоянии и дают люминесценцию порядка флуоресценции.

По данным Шлееде, Рихтера и Шмидта [378] и Кернера [87] окись цинка в особо чистом состоянии обладает собственной флуорес-

ценцией. Наиболее неблагоприятна примесь кадмия, гасящего флуоресценцию. Поэтому Кернером специально для этих целей был разработан следующий метод очистки. Чистый безводный $ZnCl_2$ подвергается многократной дистилляции в вакууме, после этого обрабатывается аммиаком и полученная гидроокись после тщательной промывки переводится прокаливанием в окись. Следы $ZnCl_2$ благоприятствуют кристаллизации. ZnO, полученная термическим разложением $Zn(NO_3)_2$ при 360°, также показывает при возбуждении ультрафиолетовыми, рентгеновыми и катодными лучами оранжево-красную флуоресценцию. Следует отметить, что препарат содержит при этом следы основного нитрата.

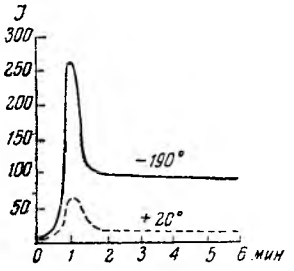


Рис. 196. Зависимость флуоресценции ZnO от времени прокаливания и температуры по Бейтелю и Кутцельнигу.

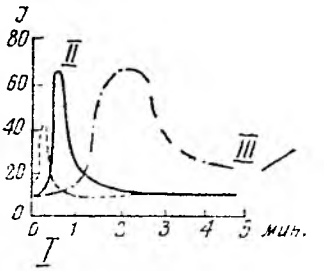


Рис 197. Зависимость флуоресценции ZnO от температуры и времени прокаливания по Бейтелю и Кутцельнигу:

I — 500°, *II* — 350°, *III* — 250°.

В последнем случае процесс приготовления ZnO производится в аппарате, состоящем из нескольких шаров пенского стекла, спаянных друг с другом. В крайний шар помещается металлический цинк, хорошо очищенный от активаторов (Cu, Fe, Mn). Шары соединяются с насосами высокого вакуума и производится перегонка из одного шара в другой со скоростью не более 0,3 *г/час*. Затем цинк растворяется в очищенной HNO_3 и при упаривании досуха кристаллизуется $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, который подвергается термическому разложению. Для этого нитрат помещают в трубку пенского стекла диаметром 4 *см* и длиной 1 *м*. Разложение производят в трубчатой электрической печи, стараясь избегать плавления продукта, для чего $Zn(NO_3)_2$ вносят слоями и нагревание производят медленно. Окислы азота откачиваются насосом.

Последние работы Бейтеля и Кутцельнига [237] дают более точные указания об условиях получения ZnO из основного карбоната цинка. Особенно тщательно изучалось влияние условий термического разложения карбоната на интенсивность флуоресценции. Для 1 *г* максимум интенсивности свечения получается при прокаливании препарата в течение 1 мин. при 300° (рис. 196). Зато при температуре жидкого воздуха для препаратов с большим временем прокаливания яркость пропорционально увеличивается. Повышение тем-

пературы прокаливания выше 300° влияет неблагоприятно (рис. 197). Исследование соотношения между ZnO и $ZnCO_3$ показало, что максимум яркости приходится при 0,11 молях ZnO. При хранении препаратов на воздухе флуоресценция значительно увеличивается.

Рандалл [448a] исследовал люминесценцию ZnO при температуре жидкого воздуха. Чистый ZnO при 25° К дает при фото- и катодолюминесценции несколько узких полос в ультрафиолете ($\lambda\lambda = 371$, 376, 384, 392 и также 400, 410 mμ) и основную, видимую, с $\lambda = 545$ mμ. При активировании марганцем флуоресценция чистого ZnO фактически подавляется. ZnO · Mn катодолюминесцирует, спектр совпадает с фотолюминесценцией.

§ 6. Окислы общей формулы R_2O_3 и шпинели

К окислам типа R_2O_3, способным люминесцировать, относятся окислы алюминия, галлия и редких земель. Окись бора B_2O_3, как дающая стекловидные люминофоры, будет рассмотрена вместе с органолюминофорами. К этой же группе относятся смешанные окислы $RO \cdot Al_2O_3 = RAl_2O_4$, так называемые шпинели.

Окись алюминия. Окись алюминия существует в трех модификациях: α, β, γ. α- модификация (корунд) наиболее способна к люминесценции и имеет точку перехода 1220°, ниже которой не образуется в заметных количествах. Поэтому получение Al_2O_3-люминофоров при температуре порядка 1050° не удается. Применение хрома в качестве активатора снижает точку перехода всего лишь на 60°. О получении β-модификации — см. Ранкин и Мервин [1]. Дейчбейн делал попытки получения люминесцирующей γ-модификации по Ринне [2]: $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ прокаливался с 0,01 *г* Cr при 1100°. Получалась желто-зеленая нелюминесцирующая масса, при 1250° переходившая в розовую α-модификацию. Плавни несколько снижают температуру перехода и из опыта минералогического синтеза различными авторами были рекомендованы:

$$BaF_2,\ Na_3AlF_6,\ K_2S,\ Na_2HPO_4,\ Na_2B_4O_7 + SiO_2.$$

По наблюдениям Гиде и Людерса способность к флуоресценции или фосфоресценции от катодных лучей зависит от кристаллической решетки активатора. При родственных решетках преобладает флуоресценция, причем длительность ее увеличивается с увеличением разности осей кристаллов. Это практически выражается таким рядом:

$$Al_2O_3 < Ga_2O_3 < Cr_2O_3 < Ti_2O_3 < Fe_2O_3 < Rh_2O_3 < V_2O_3.$$

Чем ближе стоит активатор в этом ряду к Al_2O_3, тем уже полосы. Для получения же катодофосфоров следует вводить как активаторы элементы, окислы которых отличаются по кристаллической струк-

[1] Am. Soc. 38, 568 (1916).
[2] Liebig's Ann. 58A, 43 (1928).

туре от Al_2O_3. Особенно ярким примером может служить титан, в трехвалентной форме являющийся флуорогеном, а в четырехвалентной — фосфорогеном. Очень немногие Al_2O_3-люминофоры обладают способностью к возбуждению от ультрафиолетовых и тем более видимых лучей (рис. 198). Сюда, например, относятся $Al_2O_3 \cdot Ti^{IV}$; $Al_2O_3 \cdot V^{IV}$, $Al_2O_3 \cdot Cr^{III}$ и некоторые другие [200].

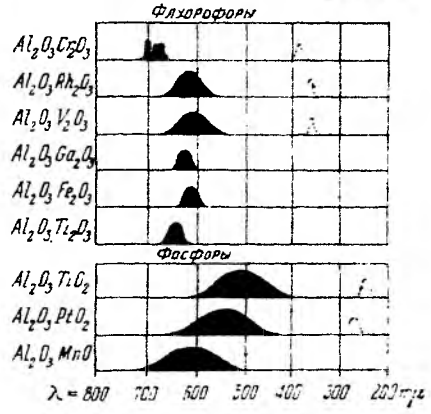


Рис. 198. Спектры Al_2O_3-люминофоров по Тиде и Людерсу.

Исследованные Тиде и Пивонка [416] люминофоры, активированные Pt, Mn, Rh, обладали следующими свойствами.

$Al_2O_3 \cdot Pt$ имеет максимум возбуждения $d_1 = 260—295$ mμ и потому через черное увиолевое стекло не возбуждается. Свечение зеленого цвета, порядка фосфоресценции, имеет широкую полосу, занимающую почти всю видимую часть спектра ($\lambda = 670—420$ mμ) с довольно широким тоже максимумом 670 — 510 mμ. Начиная с — 2° начинается второй температурный оптимум. Длительный процесс имеет место при 87°, верхнее мгновенное состояние 470°.

$Al_2O_3 \cdot Mn$ имеет максимум возбуждения в близком ультрафиолете и возбуждается через черное увиолевое стекло. Полоса излучения более узкая (705—505 mμ), максимум широк (705—620 mμ). Температурное распределение аналогично $Al_2O_3 \cdot Pt$, но длительный процесс начинается при — 70°, второй оптимум при +12°, верхнее мгновенное состояние +70°.

$Al_2O_3 \cdot Rh$ обладает флуоресценцией, практически не зависимой от температуры (—180—200°) и имеет область возбуждения 300—400 mμ с узкой полосой излучения около 650 mμ.

Активаторы вводятся следующим образом: платина в виде H_2PtCl_4 (0,0000055 *г* Pt на 1,0 *г* Al_2O_3) и Mn — в виде $MnCl_2$ (0,0000027 *г* Mn на 1,0 *г* Al_2O_3). Прокаливание производится в кварцевом тигле в электрической печи сначала при 900—950° в течение 15 мин., затем люминофор растирается кварцевой палочкой и дополнительно прокаливается еще 15 мин. при 1300° в лодочке из горного хрусталя в силитовой печи, в неглазурованной фарфоровой трубке, затем быстро выталкивается кварцевой палочкой и быстро же охлаждается.

Тиде и Людерс дают также условия для образования отдельных люминофоров [415].

№ 332. $Al_2O_3 \cdot Ti^{III}$ — чистая Al_2O_3 растирается с 0,05% титановой кислоты и прокаливается в струе H_2 (пропускаемого через $TiCl_4$) 2 часа при 1000°. В зависимости от количества паров $TiCl_4$ получаются более или менее темноокрашенные порошки.

$Al_2O_3 \cdot V^{III}$ получается аналогично титановому препарату с 0,1—2,5% V_2O_3, прокаливанием в струе водорода.

$Al_2O_3 \cdot Rh^{III}$ -активатор вводится предварительно в виде родиевых квасцов в количестве 0,1—2,5% Rh_2O_3 или же в виде $RhCl_3$.

№ 333. $Al_2O_3 \cdot Fe^{III}$ — готовится совместным осаждением Fe (взятого в виде нитрата) с $Al(OH)_3$. Прокаливание на воздухе в течение 1 часа при 1250°. На 5 *г* квасцов берут 1 *мг* железа.

$Al_2O_3 \cdot Ga^{III}$ — получается так же, как и Fe-люминофор, концентрация активатора вдвое меньше (5 *мг* = 0,1%).

Лекок-де-Буабодран [274] исследовал катодолюминесценцию многих люминофоров. По его данным Cr_2O_3 в количестве 0,0001 : 1 дает достаточно интенсивную красную люминесценцию, при 0,001 : 1 — лучшую, при 0,0033 : 1 — среднюю. Хорошая люминесценция получается при 1 Cr_2O_3 : 300 Al_2O_3.

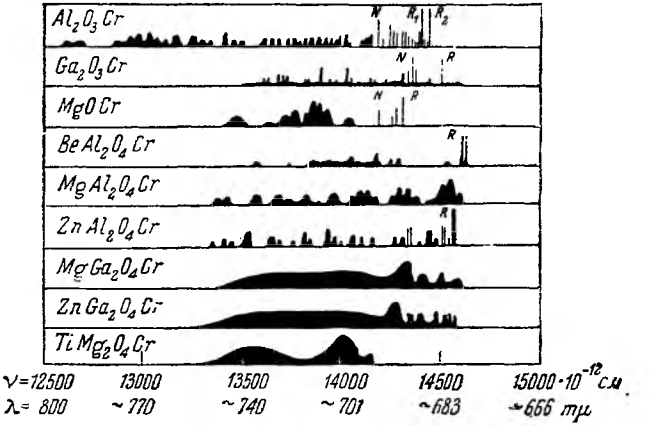


Рис. 199. Спектры шпинелей и R_2O_3-люминофоров, активированных хромом по Дейчбейну.

Al_2O_3 и шпинели, активированные хромом, дают линейчатый спектр, в котором главные линии (R_1, R_2) очень резки (рис. 199). Имеются также и полосы. При температуре жидкого воздуха эти полосы тоже уменьшаются и близки к линиям. Закон затухания экспоненциальный, $\tau = 0{,}016$ сек. [122].

Цвет люминесценции $Al_2O_3 \cdot Cu$ зависит от концентрации активатора, — при очень низкой — зеленый, выше 0,01 — синий. Плавни обычно не употребляются.

Марганец также дает великолепную зеленую катодолюминесценцию. Наилучшие результаты (**№ 334**) с марганцем получаются при содержании 0,05 *г* MnO, 0,06 *г* K_2O на 1,0 *г* Al_2O_3; при прокаливании в струе водорода получается люминофор с великолепной зеленой катодолюминесценцией [273] (табл. 62).

По одному из последних патентов окись алюминия, активированная хромом или родием, предложена для ртутных газосветных люминесцентных ламп [1].

[1] Австрал. пат. 105943 (1939).

По Никольсу и Бордману [303] для кандолюминесценции $Al_2O_3 \cdot Nd$ при 822° отношение $I_s/I_t = 1{,}7$ (желт.) 89,0 (красн.), для $Al_2O_3 \cdot Be$ (1%) соответственно 5,0 и 1,4, а при 1350° = 5,37 (зелен.).

Прочие окислы. Тиде и Виллэн [426] совсем недавно получили люминофоры на основе шпинели Mg_2TiO_4. Получение производилось следующим образом. 0,5 *г* соответственно очищенной TiO_2 (см. стр. 106, продажные препараты негодны) смешивают с 0,5 *г* MgO при помощи взбалтывания со стеклянными шариками. К 0,5 *г* смеси добавляют 5 *мл* воды и соответственное количество активатора, выпаривают на водяной бане досуха и прокаливают. В качестве активаторов испытывались многие вещества, но только марганец оказался действенным. Оптимум активации 0,5 *мг* Mn на 1 *г* TiO_2, но еще при 1,92 *г* Mn существует явственная люминесценция. Для получения хороших препаратов необходимо прокаливать не менее 20 мин. при 1200°; прокаливание в течение 6 час. не на много улучшает эффект. Прокаливание лучше всего вести в кислороде, так как азот уничтожает люминесценцию, почему в воздухе эффект получается несколько хуже. Необходимо медленное остывание люминофора в печи, так как очень быстрое охлаждение (например в жидком воздухе) уничтожает свечение. Большие кристаллы дают худший эффект. Люминофоры обладают гасящим трибоэффектом, уничтожаемым 6-часовым прокаливанием при 900°. Также уничтожает люминесценцию наличие 20-кратного количества (по отношению к активатору) Fe, Co, Ni.

Люминесценция очень интенсивная, темнокрасного цвета, лучше всего возбуждается от ультрафиолета и плохо от катодных лучей. Максимум возбуждения 385—340—318 $m\mu$. Полоса излучения очень узка, как у хромовых люминофоров, $\lambda_{max} = 655$ $m\mu$. Температурный оптимум от —190° до +30°, уменьшение уже при +100° и полное уничтожение при 250°. Свечение порядка флуоресценции, фосфоресценция не наблюдалась.

При замене TiO_2 на SnO_2 получается хорошо люминесцирующий от катодных лучей зеленым светом люминофор $Mg_2SnO_4 \cdot Mn$. Согласно одному из патентов люминесцирует очень чистый, неактивированный титанат магния [Англ. пат. 487520 (1937)].

Из шпинелей синтетически получалась Дейчбейном [184] $MgAl_2O_4 \cdot Cr$ прокаливанием $MgO + Al_2O_3$ при 1150°. С ней можно получить ряд смешанных люминофоров с разным содержанием $MgO + Al_2O_3$. Спектры излучения зависят от концентрации всех трех компонентов (MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$). Синтетический $BeAl_2O_4$ имеет полосы более размытые, чем природный.

У окисей редких земель самостоятельными растворителями лучше всего служат бесцветные окислы, особенно La_2O_3 и Y_2O_3, а также Gd_2O_3, Yb_2O_3. Спектрально изучены $Gd_2O_3 \cdot Tb$, $Gd_2O_3 \cdot Eu$ и др. В смеси CaO (Gd_2O_3) Eu излучение $CaO \cdot Eu$ подавляет Gd_2O_3, если CaO много. Таким образом [34, 445] при малых концентрациях Eu в смешанных люминофорах $CaO(Gd_2O_3) \cdot Eu$ выступает спектр $Gd_2O_3 \cdot Eu$, при больших $CaO \cdot Eu$.

Таблица 62

Свечение люминофоров группы окиси алюминия

Активатор	Концентрация активатора на 1,0 г растворителя	Вид люминесценции	Цвет свечения	Наиболее яркие линии и полосы люминесценции, mμ	Интенсивность свечения [1]
		I. Окись алюминия Al_2O_3			
Ti^{IV}	0,0005	Фотолюминесценция, катодофосфоресценция	Голубой, сине-зеленый	—	Яркая (9)
Ti^{III}	0 0005	Катодофлуоресценция	Винно-красный	—	Яркая (3,9)
V^{III}	0,001—0,25	Фотолюминесценция, катодофлуоресценция	Оранжевый	—	Средняя (9)
Cr^{III}	0,01	Фотолюминесценция, катодофлуоресценция	Красный	705, 694, 693	Яркая (1, 2, 5, 6, 9, 10)
Mn^{II}	0,01—0.0001	Катодолюминесценция	Зеленый	—	Яркая (1, 3, 5)
—	0,0000027	Катодофосфоресценция	Красный	705—505 705—620	Яркая (8)
Fe^{III}	0.0002	Катодофлуоресценция	—	—	Средняя (8, 9)
Ni^{II}	—	Фотолюминесценция	Желтый	—	Слабая (410)
Cu^{II}	>0.001	Анодолюминесценция	Зеленый	—	Средняя (7)
—	<0,01	Катодолюминесценция	Голубой	—	(1) средняя
Ga^{III}	0,001	Катодофлуоресценция	Оранжевый	—	(9) средняя
Mo^{VI}	0,01	Катодолюминесценция	Голубоватый	—	(410) слабая
Rh^{III}	0,01—0.25	Катодофлуоресценция	Оранжево-красный	650	(8, 9) средняя
Ag^{I}	0,01—0,1	Катодолюминесценция	Красно-фиолетовый	—	(410) слабая
Ce^{III}	0,02	Катодолюминесценция	Голубой	—	(5) средняя
Pr^{III}	0.02				

Nd^{III}	—	Катодолюминесценция
Sm^{III}	—	Катодолюминесценция
Eu^{III}	—	Катодолюминесценция
Tb^{III}	0,02	Катодолюминесценция
—	1/1200	Катодолюминесценция
—	—	Катодолюминесценция
—	—	Катодолюминесценция
—	—	Фотолюминесценция
—	—	Кандолюминесценция
Dy	0,02	Катодолюминесценция
—	1/1200	Катодолюминесценция
—	—	Катодолюминесценция
Tu^{III}	—	Катодолюминесценция
Yb^{III}	0,001	Катодолюминесценция
W^{VI}	—	Катодолюминесценция
—	—	Катодолюминесценция
Pt^{IV}	0,000005	Катодофосфоресценция
Bi^{III}	0.01	Катодолюминесценция, термокатодолюминесценция
U^{IV}	—	Катодолюминесценция

Зеленоватый	530, 488, 431	(5, 6, 10)
Оранжевый	628, 626, 573, 564	(6, 10) яркая
Оранжевый	615 650, 628, 621, 601 197, 551, 530	Яркая (6, 10, 4)
Желто-зеленый	—	(5)
Светло-розовый	—	—
Зеленый	557, 501, 487, 460 449, 418, 412, 388, 383, 351	(6, 10)
Зеленый	590, 550, 542, 485	(12)
Зеленый	550, 542, 490, 480	(12)
Зеленый	550, 542	(12)
Желтый	—	(5)
Желто-зеленый	—	
Зеленый	672, 654, 585, 580 497, 486	(6, 10)
Синий	—	(4)
Голубой	—	(5)
Оранжевый	—	(1)
Фиолетовый	—	(3) слабая
Зеленый	670—420 λ_{max}=670—510	(8) средняя
Пурпурный синий	—	(5)
Желто-коричневый	—	(3)

Продолжение табл. 62

Активатор	Концентрация активатора на 1,0 г растворителя	Вид люминесценции	Цвет свечения	Наиболее яркие линии и полосы люминесценции, mμ	Интенсивность свечения [1]
		II. Окись галлия Ga_2O_3			
Cr^{III}	—	Катодофлуоресценция	Красный	661, 689	Средняя (5,2)
Sm^{III}	0,02	Катодолюминесценция	Оранжевый	623, 616, 602 567	—(6,10)
Pr^{III}	—	Катодолюминесценция	Фиолетовый, розовый	—	—(5)
Dy^{III}	0,02	Катодолюминесценция	Светложелтый	—	—(5)
		III. Шпинели RAl_2O_4			
$MgAl_2O_4 \cdot Mn$	0,001	Катодолюминесценция	Зеленый	523	—(5)
$MgAl_2O_4 \cdot Cr$	0,01—0,02	Фотолюминесценция, катодолюминесценция	Красный	685	—(5,2)
$CaAl_2O_4 \cdot Cr$	1/254	Катодолюминесценция	Лиловый	431	—(13)
$BeAl_2O_4 \cdot Cr$	0,01—0,002	Фотолюминесценция, катодолюминесценция	Красный	680	—(2)
$ZnAl_2O_4 \cdot Cr$	0,01—0,002	Фотолюминесценция, катодолюминесценция	Красный	687	—(2)
$Mg_2TiO_4 \cdot Cr$	0,005	Фотолюминесценция	Красный	655	Сильная (14)

[1] Цифры в скобках означают ссылки на литературу:
1—Арнольд [142], 2—Дейчбейн [184], 3—Икава [244], 4—Никольс-Гоуэс [306], 5—Лекок-де-Буабодран [274—275],

Люминофоры с растворителями на основе редкоземельных окислов также изучались Роденом, Урбеном [341, 445], Никольсом и его школой [77]. Примером может служить La_2O_3. Наиболее яркие линии спектра редкоземельных окислов представлены в табл. 63.

Таблица 63

Свечение редкоземельных окислов

Растворитель	Активатор	Тип люминесценции	Наиболее сильные линии λ, mμ
Gd_2O_3	Eu	Катодолюминесценция	613, 611, 533, 474, 468, 426, 417
Gd_2O_3	Tb	Катодолюминесценция	551, 550, 542, 498, 481
Gd_2O_3	Eu	Катодолюминесценция	618, 593, 554, 512
Gd_2O_3	Eu	Кандолюминесценция	620, 550, 510
Gd_2O_3	Eu	Фотолюминесценция	550

Все триоксидные люминофоры весьма стойки химически, но, к сожалению, слишком мало длительны при возбуждении видимым светом. Зато они могут найти применение как высокоэффективные катодолюминофоры. Есть указания Гюнтершульце и Герлаха [222] о том, что под действием рентгеновых лучей порошок рубина также достаточно хорошо светит красным светом.

§ 7. Окислы формулы RO_2 и прочие окислы

Окись циркония. Люминесценция ZrO_2 неоднократно наблюдалась при нагревании, а также под действием катодных и β-лучей. Гольцингеру удалось синтезировать циркониевые люминофоры, аналогичные сульфидам щелочноземельных металлов, но обладающие некоторыми любопытными особенностями. Активаторами являлись Bi, Tl, U, Cd, Mn, причем, поскольку исходный материал (ZrO_2 без очистки) сам показывал собственное свечение, можно лишь с известной определенностью говорить, что активирующее действие убывает в ряде $Tl \geqslant Bi > Cd$; оптимальными количествами на 1,0 *г* ZrO_2 являются: $TlNO_3$ — 0,0002 *г*, $Bi(NO_3)_3$ — 0,0002 *г*, $CdSO_4$ — 0,001 *г*.

Продажные образцы ZrO_2 без активации показывали фиолетовое и зеленоватое свечение. Фосфоресценция наблюдается при облучении кварцевой ртутной лампой и длится почти час, усиливаясь от применения вышеуказанных активаторов. Любопытно то обстоятельство, что после такого облучения препараты получают способность возбуждаться от видимых лучей, но эта способность

постепенно со временем уменьшается, полностью утрачиваясь через 30 час. Аналогично свету ртутной лампы действует также свет вольтовой дуги. Люминофоры на основе ZrO_2 особенно с таллием светят и от лучей радия, но от рентгеновых лучей свечение не происходит [238].

Рецептура по Гольцингеру следующая:

№ 335. $ZrO_2 \cdot Tl$

ZrO_2	3,0 *г*;
K_2SO_4	0,07 *г*;
Li_2CO_3	0,15 *г*;
Na_2SO_4	0,07 *г*;
$TlNO_3$	0,0006 *г*.

№ 336. $ZrO_2 \cdot Bi$

ZrO_2	3,0 *г*;
K_2SO_4	0,07 *г*;
Li_2CO_3	0,07 *г*;
Na_2SO_4	0,07 *г*.
$Bi(NO_3)_3$	0,0006 *г*;

№ 337. $ZrO_2 \cdot Cd$

ZrO_2	3,0 *г*;
$MgSO_4$	0,02 *г*;
NaCl	3,0 *г*;
$CdSO_4$	0,0003 *г*.

Активированная самарием окись циркония имеет по Лекок-де-Буабодрану [272] достаточно яркую оранжевую катодолюминесценцию. Окись циркония люминесцирует также при нагревании до довольно высоких температур. Свечение может быть порядка и термолюминесценции и кандолюминесценции.

Окись тория. Большой практический интерес представляет окись тория, нашедшая применение в газокалильных (ауэровских) колпачках. Исторически первые газокалильные колпачки были выпущены в 1883 г. на основе окислов циркония и лантана, окись же тория была предложена три года спустя.

Максимальный световой эффект получается при введении до 1% окиси церия, активирующей ThO_2. Неплохой результат получается также и с эрбием. Вообще материалами для газокалильных сеток могут служить лишь тугоплавкие окислы, имеющие точку плавления не менее 2000°. Из этих окислов были испытаны с известным успехом, кроме ThO_2 и ZrO_2, и некоторые другие как самостоятельно, так и в смеси, например La_2O_3, Al_2O_3, MgO, CaO (в смесях). Окись магния, однако, несколько летуча, а CaO недостаточно стойка на воздухе. С целью повышения прочности добавляются окиси бериллия и алюминия. Хорошие результаты дает смесь Al_2O_3 с 6—18% Cr_2O_3.

В качестве активаторов испытывались многие окислы Cr, Mn, U, Pt, V, Fe, Co и даже Ag, но более летучие окислы практически себя не оправдывают, если только они не удерживаются в сетке в ка-

честве силикатов, что, однако, снижает их действие. Для некоторых активаторов известны и оптимальные соотношения, например:

CeO_2	0,9%
V_2O_5	1,5%
MnO_2	0,4%
U_3O_8	0,25%

Для газокалильных ауэровских колпачков вопрос о природе свечения даже после работ Рубенса [7] еще не может считаться ясным. Рубенс, исследовав отношение $\frac{I_s}{I_t}$ для разных длин волн, показал, что для синей части ($\lambda =$

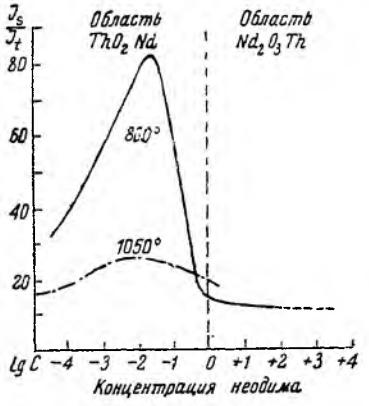


Рис. 200. Кандолюминесценция системы $ThO_2 \rightleftarrows Nd_2O_3$ по Никольсу.

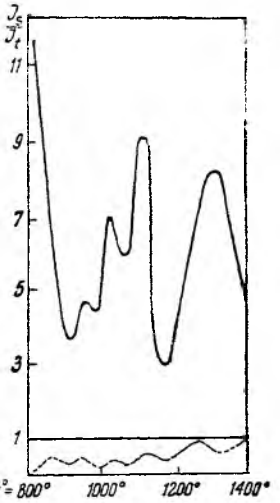


Рис. 201. Кандолюминесценция ThO_2 · Pr по Никольсу.

≈ 450 mμ) $\frac{I_s}{I_t} = 0{,}86$. В восстановительном пламени излучение резко падает. Минчин [488м] указывает, что до сих пор еще нет единого и правильного мнения о природе свечения ThO_2 · Ce. Для ThO_2·Ce повидимому характерно существование обоих процессов — кандолюминесценции и чисто термического излучения.

Последующие наблюдения Никольса и его школы [17] открыли значительные отступления от законов излучения абсолютно черного тела. Так, при активации различными активаторами было найдено отношение $\frac{I_s}{I_t} > 1$ в следующих случаях:

ThO_2·Er, $t° = 1062°$:	желтый	светофильтр $\frac{I_s}{I_t}$ . . .	4,5
	красный	»	1,3
ThO_2·Gd, $t° = 907°$:	желтый	»	13,2
	красный	»	6,6
ThO_2·Tb, $t° = 845°$:	желтый	»	9,6
	красный	»	1,9
ThO_2·Mn, $t° = 894°$	общее	. . . . .	1,8
$t° = 9{,}84°$	общее	. . . . .	6,9

Для ThO_2 · Nd, ThO_2 · Pr, ThO_2 · Tb см. рис. 200—202.

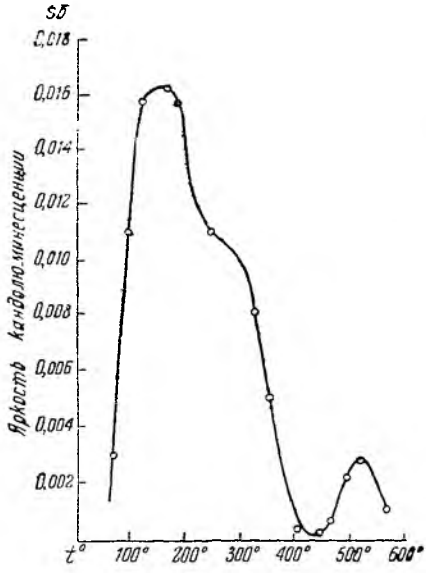


Рис. 202. Кандолюминесценция $ThO_2 \cdot Tb$ по Никольсу и Уик.

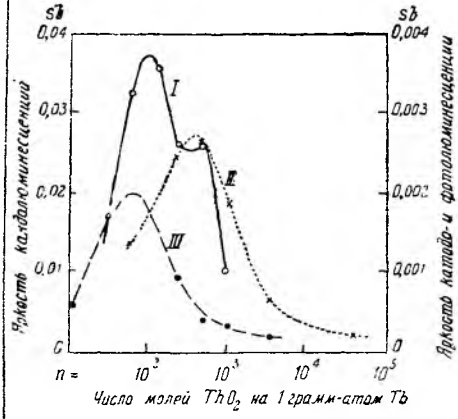


Рис. 204. Оптимум активации для $ThO_2 \cdot Tb$ по Уик и Труун:

I — кандолюминесценция, *II* — катодолюминесценция, *III* — фотолюминесценция.

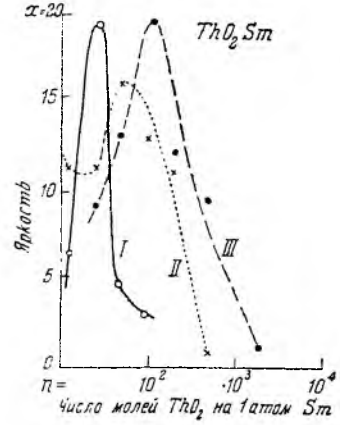


Рис. 203. Оптимум активации для $ThO_2 \cdot Sm$ по Уик и Труун:

I — кандолюминесценция, *II* — фотолюминесценция, *III* — катодолюминесценция.

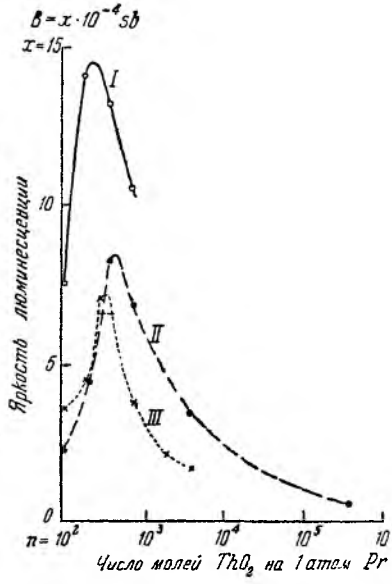


Рис. 205. Оптимум активации для $ThO_2 \cdot Pr$ по Уик и Труун:

I — кандолюминесценция, *II* — катодолюминесценция, *III* — фотолюминесценция.

Уик и Труп исследовали люминесценцию ThO_2, активированной редкими землями при возбуждении водородным пламенем, катодными и ультрафиолетовыми лучами. Люминофоры получались смачиванием нитрата тория раствором активатора с последующим высушиванием и прокаливанием при 650° в течение 15 мин. Полученные данные приведены в табл. 64 и на рис. 203—205. Расчет велся на количество молекул ThO_2, приходящихся на один атом активатора, нужного для получения того или иного эффекта. Во всех случаях кандолюминесценция была ярче, чем катодолюминесценция, а последняя — ярче, чем фотолюминесценция от ультрафиолетовых лучей. Некоторые препараты также исследовались и на рентгенолюминесценцию [311].

По Никольсу и Уику [475] спектры излучения ThO_2, активированного Tb, Dy, Eu, Nd для разных типов люминесценции, имеют сходный вид (табл. 65).

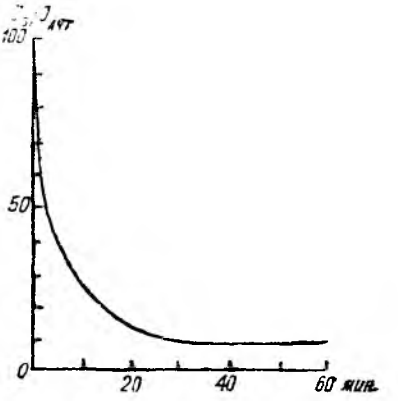


Рис. 206. Затухание кандолюминесценции Nb_2O_5 по Никольсу.

Прочие окислы. Свечение природной окиси титана—анатаза было замечено еще довольно давно при нагревании. В водородном пламени в интервале 900—1200° имеет место кандолюминесценция. При активации неодимом отношение $\frac{I_s}{I_t} \approx 7{,}9$, а для окиси циркония, активированной празеодимом, это отношение при 947° было равно 3,0 (через желтый фильтр), через красный фильтр — 1,4 [302]. По Лекок-де-Буабодрану $SnO_2 \cdot Sm$ при возбуждении катодными лучами светит оранжевым светом, $Ta_2O_5 \cdot Sm$ — темно-оранжевым [272].

Окись ниобия дает очень сильную люминесценцию при нагревании до 560°, когда интенсивность свечения в голубой части в 85 000 раз превосходит излучение абсолютно черного тела. Соотношение падает с повышением температуры, но при точке плавления еще равно 1,35. Это явление может найти некоторое практическое применение. Активаторы в обоих случаях (TiO_2 и Nb_2O_5) неизвестны [17]. Затухание (уставание) кандолюминесценции Nb_2O_5 — см. рис. 206.

Глава XIV

ЛЮМИНОФОРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

(Люминофоры Видемана)

§ 1. Сульфаты

Свечением, часто порядка мгновенного процесса, обладают многие сульфаты: Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$, сульфаты редкоземельных металлов и др.

Таблица 64

ThO_2-люминофоры по Уик и Труп

Активатор	Цвет свечения	Кандолюминесценция		Катодолюминесценция			Фотолюминесценция	Рентгенолюминесценция	
		температура, °С	оптимальное количество на 1 г активатора, г	напряжение, kV	сила тока, mA	оптимальное количество на 1 г активатора, г	d_1 для возбуждения, mμ	оптимальное количество на 1 г активатора, г	оптимальное количество на 1 г активатора, г
Tb	Зеленый	125—350	158,5	4,8	0,5	389	250—290	69,18	62,5
Sm	Красный	640	23,44	4,8	0,8	69,18	220	49,98	—
Pr	Красный	230—250	263	4,8	0,8	489,8	240—300	346,7	200—400

Таблица 65

Спектры разных видов люминесценции для ThO_2-люминофоров
(по Никольсу и Уик)

№ по пор.	Активатор	Катодолюминесценция		Кандолюминесценция		Фотолюминесценция	
		цвет свечения	λ, mμ	цвет свечения	λ, mμ	цвет свечения	λ, mμ
1	Tb	Яркозеленый	550 542 490—480	Зеленый переходит в красный при высоких температурах	550 542 490—480	Зеленый	550
2	Dy	Желтовато-зеленый	670 590—582 492—470 580—579	Зеленый затем красный	670 550—540 500—475	Зеленый	580—575 550—540 500
3	Eu	Красный	630 618 593 512	Красный	630 620 510	Красный	630 550
4	Nd	Пурпурный	Специфичных полос не найдено	Желтый затем красный	575	Желтоватый	575 500

Из природных минералов обладают люминесценцией гипс, целестин и барит.

Для получения люминофоров необходим перевод в кристаллическое состояние, что обычно достигается слабым прокаливанием соответствующего осажденного сульфата с серной кислотой.

Томашеком рекомендован следующий метод изготовления. Какая-либо соль данного металла после растирания с плавнем и активатором [несколькими каплями раствора $Sm(NO_3)_3$] смешивается с избытком концентрированной H_2SO_4 и подвергается выпариванию. По прекращении выделения SO_3 температуру быстро повышают и люминофор подвергают прокаливанию в хорошо закрытом платиновом тигле при 900° в течение 10 или больше минут. Продолжительность прокаливания зависит от стойкости сульфата; так, для получения $Al_2(SO_4)_3$ после трехминутной прокалки вещество еще раз смешивают с H_2SO_4, дают выпариться и сильно накаливают в течение только 30 сек. Так же поступают в случае $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ [431, 432].

В качестве плавней применяют фториды в количестве 0,05 *г* на 1,0 *г* сульфата, лучше всего смесь MgF_2 или CaF_2 с NaF. В некоторых случаях применяются также сульфаты других металлов или бура.

По интенсивности свечения (флуоресценции) сульфаты зачастую превосходят все известные вещества, что объясняется большой прозрачностью растворителей. Свечение ярко даже в слое толщиной в 1 *см*.

Наиболее изученными активаторами являются марганец и некоторые редкие земли (табл. 66). Обычно содержание Mn 0,1—1%; оптимум содержания Mn для $CdSO_4$ 0,0005, но верхний предел весьма велик, так как свечение достаточно ярко и при 0,04; в случае $ZnSO_4$ оптимум еще выше 0,01. Вообще, как и при сульфидах, спектр излучения состоит из нескольких полос. Предел верхнего мгновенного состояния для зеленых полос около 300°, для красных 180—200°.

№ 338. $CaSO_4 \cdot Mn$ получается осаждением $CaCl_2$ и $MnSO_4$ с последующей сушкой при 100° и прокалкой при красном калении. Активатор вводится в количестве 0,0005 *г* $MnSO_4$ на 1,0 *г* $CaSO_4$. Катодолюминесценция зеленого цвета. Cu, Fe, Ni тушат свечение марганца в $ZnSO_4$. Спектральное распределение свечения некоторых сульфатов показано в табл. 66.

Интересным является изменение люминесценции $CdSO_4$ от введения в качестве активаторов различных натровых солей, что было найдено Ваггонером [469].

Наиболее изучены Томашеком и Травничеком сульфаты с редкими землями. Исследовались сульфаты: Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, La (рис. 207).

При переходе от Mg к Ca наблюдается сдвиг к красной части спектра, а в ряду Ca—Sr—Ba, наоборот, к фиолетовой. Zn по отношению к Ca дает сдвиг в красную, а Cd по отношению к Zn в фиолетовую часть спектра. Влияние растворителя может быть

Таблица 66

Свечение сульфатных люминофоров[1]

Растворители	Активаторы	Цвет свечения	Автор	Спектр люминесценции		Вид люминесценции
				полоса, mμ	λ_{max}, mμ	
Li_2SO_4	Sm	Оранжевое	(6)	698—672, 656, 546, 540	—	Фотолюминесценция
Na_2SO_4	Sm	Оранжевое	(6)	644—641, 598—595	—	Фотолюминесценция
	Mn	Желтое	(9)	—	—	Фотолюминесценция
K_2SO_4	Sm	Оранжевое	(6)	643—641, 597—595		Фотолюминесценция
Rb_2SO_4	Sm	Оранжевое	(6)	644—641		Фотолюминесценция
$BeSO_4$	Mn	Зеленое	(3)	669—484	544	Катодолюминесценция
$MgSO_4$	Mn	Красное	(3,4, 9)	672—582	620	Катодолюминесценция
		»			647	»
	Eu	Оранжевое	(11)	577—673, много полос	612, 613	»
	Bi	Красное	(3)	676—586	636—632	»
	Sm	Оранжево-желтое	(6)	708—687, 530—525		Фотолюминесценция
$CaSO_4$	Mn	Зеленое	(3,4, 9)	660—450	540 505	Катодолюминесценция
	Bi	Красное	(3)	673—578	640	»
	Nd	Желтое	(10)	—	577	»
	Tb	Зеленоватое	(10)	553—535, 442—435 419—408	—	»

[1] Цифры в скобках означают ссылки на литературу: 1—Арнольд [142], 2—Эверт [193], 3—Лекок-де-Буабодран [273], 4—Танака [406], 5—Слаттери 397], 6—Травничек [440], 7—Томэшек [432], 8—Ваггонер [469], 9 Видеманн-Шмидт [477], 10—Урбен [427], 11—Ланге [270], 12—Экштейн [187].

Продолжение табл. 66

Растворители	Активаторы	Цвет свечения	Автор	Спектр люминесценции		Вид люминесценции
				полоса, mμ	λ_{max}, mμ	
$CaSO_4$	Eu	Оранжевое	(10, 11)	579—700 много полос	590, 592, 615, 620	Катодолюминесценция
	Er	Голубое	(10)	—	455	»
	Dy	Зеленоватое	(10)	585—561, 460—451	—	»
	Pr	Красное	(2)	—	601, 596	Катодолюминесценция фотолюминесценция
	Sm	Оранжевое	(6, 7)	696, 597—594, 534		Фотолюминесценция
	W	Красноватое	(1)	—		Катодолюминесценция
$SrSO_4$	Bi	Желтое	(3)	664—567	598	Катодолюминесценция
	Pr	Желтое	(2, 7)	—	597	Катодофотолюминесценция
	Eu	Оранжевое	(11)	578—698, много полос	587	Катодолюминесценция
	Sm	Оранжевое	(6)	578—698, много полос	692, 532	Фотолюминесценция
	Mn	Лиловое	(3)	—	—	Катодолюминесценция
		Красноватое	(9)	—	—	»
$BaSO_4$	Bi	Красное	(3)	654—584	622	Катодолюминесценция
	Mn	Красное	(9)	—	—	»
	Sm	Оранжево-желтое	(6)	698—672, 656, 546, 540	—	Фотолюминесценция
	Eu	Оранжевое	(11)	577—655, много полос	613	Катодолюминесценция
$ZnSO_4$	Mn	Красное	(3, 4, 9)	672—560	628	Катодолюминесценция
		»	—	—	647	»
	Bi	»	(3)	не дает	—	»

Растворители	Активаторы	Цвет свечения	Автор	Спектр люминесценции		Вид люминесценции
				полоса, mμ	λ_{max}, mμ	
$CdSO_4$	Mn	Желто-зеленое	(3)	662—495	554	Катодолюминесценция
—	—	Желтое	(9)	—	—	Катодофотолюминесценция
	Sm	Оранжевое	(6)	645—643. 599—597		Катодофотолюминесценция
	Na_2SiO_3	Зеленое	(8)	604—486	540	Катодолюминесценция
	$Na_2B_4O_7$	»	(8)	616—522	566	»
	NaF	»	(8)	612—471	574	»
	NaCl	»	(8)	580—510	540	»
	NaBr	Голубое	(8)	600—414	450	»
	Bi	—	(3)	не дает	—	
$PbSO_4$	Mn	Желтое	(3)	582—576		Катодолюминесценция
	U	Желто-зеленое	(5)	—		Фотолюминесценция
	Sm	Оранжевое	(6)	—		Фотокатодолюминесценция
	Bi	—	(3)	Не дает		Катодолюминесценция
$Al_2(SO_4)_3$	Sm	Оранжевое	(6)	643, 596—595		Фотолюминесценция
$La_2(SO_4)_3$	Sm	Оранжевое	(6)	648, 607—605, 602—600, 564		Фотолюминесценция
$Y_2(SO_4)_3$	Mn	Желтоватое	(3)	650—489	564	Катодолюминесценция
	Bi	Красное	(3)	684—579	642	»
$Gd_2(SO_4)_3$	Sm	Оранжево-желтое	(10)	—	598	Катодолюминесценция
	Tb	Зеленоватое	(10)	591—497, 490—483		»

выражено следующей схемой:

длинные волны ← — короткие волны →

$$Zn > Cd > \begin{cases} Ca \\ Mg \end{cases} < Sr < Ba$$

$$Zn \begin{cases} < Ca < Sr < Ba \\ < Cd \end{cases}$$

$$La > Al$$

$MgSO_4 \cdot Sm$ по Травничеку (**№ 352**) получается растворением 3,0 *г* $MgSO_4$ и 6 *мг* $Sm(NO_3)_2$ в воде, выпариванием досуха и последующим прибавлением 0,015 *г* NaF. Прокаливание в продолжение 5 мин. Препарат показывает сильную оранжевую флуоресценцию и слабую фосфоресценцию. Фосфоресценция достаточно сильна только с сульфатами Ca, Sr и Ba.

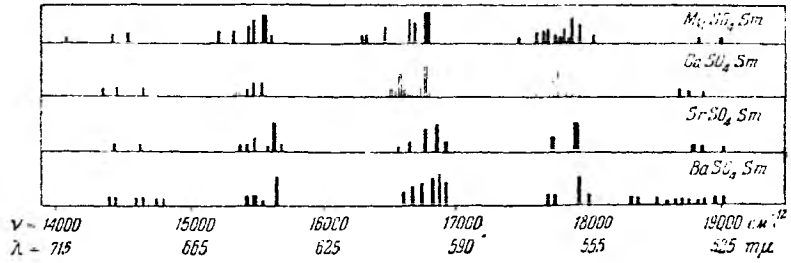


Рис. 207. Спектры самарий-сульфатных люминофоров по Травничеку.

Пржибрам и Берта Карлик [254] указывают, что двухвалентные редкие земли дают с $CaSO_4$ следующую флуоресценцию: европий — синюю, иттербий — желто-зеленую, самарий — красную, тулий — красную; значения $\lambda\lambda_{max}$ Eu^{II} 400, 430 mμ, Sm^{II} 619 mμ, Yb^{II} 570 mμ. По Ланге [270] трехвалентный европий в $CaSO_4$ дает повышение люминесценции при возрастании процента активатора до 1%, выше — без перемен. По Пржибраму 1 Tu_2O_3 : 1000 $CaSO_4$ имеет красную флуоресценцию от радия и ультрафиолета.

Люминофоры с сульфатами, активированные празеодимом, были получены Эвертом [193] (табл. 67).

Наиболее любопытным из исследованных Травничеком люминофоров является $PbSO_4$, который, будучи солью тяжелого металла, дает яркий люминофор. Полученный осаждением из ацетата сульфат свинца активировался следами Sm и в качестве плавня был введен LiF в количестве около 0,01 : 1. От голубого света препарат показывает лишь свечение, соответствующее мгновенному процессу, но от света ртутной лампы дает великолепную оранжевую фосфоресценцию интенсивности 7, спадающую через 40 мин. до 2, но по истечении долгого времени еще показывающий хорошую термолюминесценцию. Фосфоресценция вызывается ртутной кварцевой лампой, через увиолевое стекло получается только флуоресценция. Гасящий

трибоэффект весьма незначителен. Спектры сульфатных люминофоров при хранении изменяются (рис. 208).

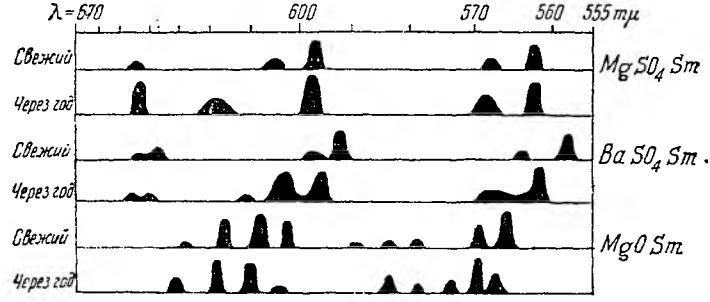


Рис. 208. Изменение спектров люминесценции самарий-сульфатных люминофоров после длительного хранения по Травничеку.

Таблица 67

Празеодимовые люминофоры по Эверту

№ рецепта	Растворитель	Активатор	Концентрация активатора	Плавни	Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, мин.
339	$CaSO_4$	Pr	0,006	Без плавня с H_2SO_4	1200	10
340	$CaSO_4$	Pr	0.008	Na_2SO_4 (0 02) + + H_2SO_4	800	10
341	$SrSO_4$	Pr	0 06	Без плавня с H_2SO_4	800	1
342	$SrSO_4$	Pr	0,06	Без плавня с H_2SO_4	900	15

§ 2. Карбонаты и галоидные соли

К а р б о н а т ы. Неоднократно исследовалась также катодолюминесценция некоторых синтетических и природных карбонатов. Так, еще Лекок-де-Буабодран [273] исследовал некоторые карбонаты, активированные Mn и Bi, и нашел, что $BaCO_3$ · Mn дает полосу катодолюминесценции 670—553 mμ с максимумом λ_{max} = = 589 mμ, а $SrCO_3$ · Mn дает голубое свечение и полосу 619—519 mμ с λ_{max} = 562 mμ. $CaCO_3$ · Bi по его данным не катодолюминесцирует. $CaCO_3$ · Mn по Лекоку и Танака [406] катодолюминесцирует оранжевым светом и имеет λ_{max} = 595 mμ. По Танака сильную катодолюминесценцию в $CaCO_3$ дают кроме Mn еще Ga, Pr, Sm, Dy, Er. Спектр катодолюминесценции $CaCO_3Sm$ представлен на рис. 209.

Карбонатные люминофоры, у которых достаточно сильным нагреванием уничтожено свечение, легко возобновляют свои центры при облучении β- или γ-лучами. По одному патенту[1] предлагается флуорофор на основе $CaCO_3$ или $SrCO_3$ с 2% $MnCO_3$.

И о д и с т ы й к а д м и й. Люминесценция синтетического иодистого кадмия была описана Кутцельнигом [268]. Флуоресценцию дает безводная соль, активированная марганцем или свинцом (ртуть дает слабую флуоресценцию). Люминофоры получаются либо сплавлением компонентов, либо путем краткого нагревания до 150—200°, если смесь компонентов была предварительно высушена на водяной бане. Люминофоры можно даже получить простым механическим растиранием, что отличает их от люминофоров Ленарда. Отличие заключается также и в том, что действующие концентрации активатора варьируют в весьма широких пределах. Так, для хлорида марганца яркое ало-красное свечение почти равной интенсивности наблюдается при содержании от 5 до 50%. При содержании $MnCl_2$ 0,1% и 0,05% свечение только немногим слабее и еще заметно при 0,003%. По Рандаллу [337, 488а] спектр [2] имеет узкую полосу с $\lambda_{max} = 632{,}5$ mμ. Для иодистого свинца свечение золотисто-желтое и оптимум лежит в более узких пределах: 2,5—5%; с повышением же концентрации свинца свечение из чисто желтого делается красновато-желтым.

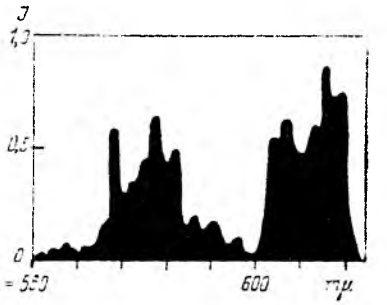


Рис. 209. Спектр катодолюминесценции $CaCO_3$ · Sm по Танака.

Исследования Алявдина, Левшина и Федорова [122] показали, что спектр CdJ_2 · Mn дает размытую полосу 640—720 mμ. Закон затухания экспоненциальный $\tau = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$ сек. Длительность свечения не зависит от содержания $MnCl_2$. Последний, видимо, является и активатором и вторичным растворителем одновременно.

Подобно иодистому кадмию флуоресценцию дает также и хлорид, но несколько хуже. Оптимум для $MnCl_2$ 5—10%. Все эти препараты светят при облучении ртутной лампой и не показывают ни следа фосфоресценции и по наблюдениям Жирова возбуждаются от близкого ультрафиолета. Эти вещества запатентованы Кутцельнигом [3].

Данные Кутцельнига о свечении CdJ_2Mn и CdJ_2 · Pb люминофоров при проверке Жировым в основном подтвердились.

Ф т о р и д ы. Способностью к люминесценции, особенно порядка термолюминесценции, обладают также фториды щелочных и

---

[1] Англ. пат. 501490 (1939).

[2] При низких температурах (85° К) чистый CdJ_2 имеет зеленую флуоресценцию.

[3] Англ. пат. 483877 (1938).

щелочноземельных металлов и магния NaF, LiF, MgF_2, BaF_2, CaF_2, SrF_2. С увеличением атомного веса катиона и здесь наблюдается уменьшение люминесценции, поэтому наиболее интенсивное свечение дают CaF_2 и MgF_2. При обычной температуре эти люминофоры часто обладают лишь мгновенным процессом. Яркое свечение наблюдается также от катодных лучей. Многие фториды рентгенолюминесцируют.

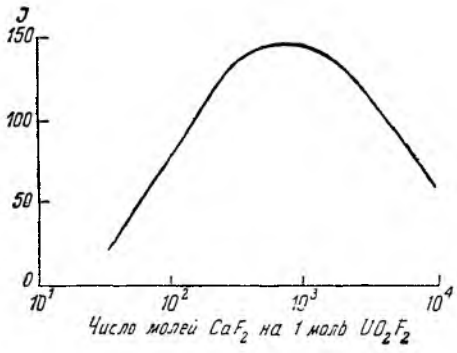


Рис. 210. Оптимум активации для CaF_2 · U по Никольсу и Слаттери.

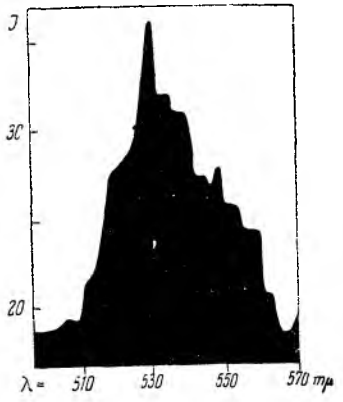


Рис. 211. Спектр CaF_2 · U по Никольсу и Слаттери.

Синтетические люминофоры не подвергались систематическому изучению. Для CaF_2 · Mn, светящего зеленым светом, характерен низкий температурный предел образования центров фосфоресценции (200°). Уран в качестве активатора (оптимум концентрации 1 : 1000, рис. 210) дает размытую полосу и является полосовым активатором (рис. 211). Редкоземельные элементы по своей силе укладываются в ряд Dy > Tb > Gd > Er > Nd, Pr. Спектр CaF_2 · Mo представлен на рис. 212. CaF_2Mn имеет возбуждение в ультрафиолете. NaF · U и LiF · U имеют возбуждение при 330—385 mμ. Зависимость свечения от активатора представлена на рис. 213.

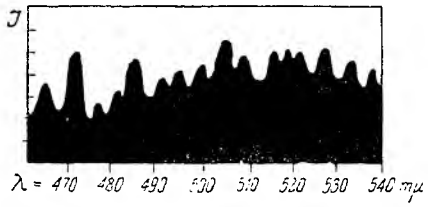


Рис. 212. Спектр CaF_2 · Mo по Танака.

NaF · Nb обладает голубым свечением от ультрафиолета [318]. Сводные данные о спектрах даны в табл. 68 и на рис. 214.

Эверт для фтористых люминофоров, активированных Pr дает такие условия изготовления:

№ 343 CaF_2·Pr CaF_2 1,0 *г*, Pr 0,05 *г*, прокалка при 900° в течение 1 мин.
№ 344 SrF_2·Pr SrF_2 1,0 *г*, Pr 0,05 *г*, » » 850° » » 1 »
№ 345 BaF_2·Pr BaF_2 1,0 *г*, Pr 0,02 *г*, » » 850° » » 1 »

Таблица 68

Наиболее яркие линии и полосы спектров фторидных люминофоров[1]

Растворитель	Активатор	Цвет свечения	Наиболее яркие полосы и линии mμ
LiF	U	Желтый [8]	—
NaF	U	Желто-зеленый (3)	555
	Tu	Красный (2)	655, 610, 587, 575, 555
	Eu	Красный (2)	618, 615
	Dy	Оранжевый (2)	556, 540, 480
	Nd	Красный (2)	—
	Pr	Зеленый (2)	—
	Sm	Красный (2)	—
CaF_2	U	Зеленый (3, 6)	529
	Sm	Красный (2, 4, 7)	656 649, 619, 604, 595, 584, 580, 575, 563, 555, 546 (4) (622, 604—фотолюминесценция, 1, 612, 605, 604—катодолюминесценция)(7)
	Yb	Зеленовато-желтый (6)	—
	Pr	Оранжево-красный (1)	604, 496
	Eu″	Красный, желтый (2, 4, 7)	589, 576 650, 625, 618, 582, 570, 562, 537, 515, 487, (4) (618, 617—фотолюминесценция, 631, 617, 596, 573—катодолюминесценция) (7)
	Eu‴	Голубой (3, 6)	—
	Eu″	Пурпурный (6)	—
	Tb	Желто-зеленый (4)	540, 438—435
		Зеленый	413, 382
			ярких не имеет, примеси (7)
	Dy	Зеленый (4, 7)	587, 257, 451 (585, 580, 574–3, 571—фотолюминесценция) (7)
	Er	Зеленый (4, 7)	551, 546, 540 (561, 556, 555—9, 550—9, 548, 546, 543–9—фотолюминесценция) (7)
	Tu	Фиолетовый (2)	660, 615, 580, 564, 544, 636 467, 455, 442
	Y	Красноватый (2)	—
	Mn	Зеленый (5)	
SrF_2	Pr	Красный (1)	639
BaF_2	Pr	Оранжево-желтый (1)	648, 480, 477
YF_3	Eu (5%)	Красный (7)	622, 610, 595, 593, 587—фотолюминесценция

[1] Цифры в скобках указывают литературные источники:
1 — Эверт [193]. 2 — Никольс-Гоуэс [306], 3 — Никольс-Слаттери [308], 4 — Урбен [445, 446], 5 — Видеманн, Шмидт [477], 6 — Дерибере [182], 7 — Чаттерджи [165], 8—Ленард, Шмитд, Томашек [12].

Прокаливание без плавней в присутствии HF. Юльс [195] показал, что частично гидролизованный LiF дает голубоватое послесвечение длительностью порядка многих секунд, в то время как безводная соль этим свойством не обладает. Тиде [411] получал LiF, активированный марганцем и хромом, следующими способами. К хорошо очищенному раствору KHF_2 добавляется небольшое количество раствора марганцевых солей (ацетата) и затем производится

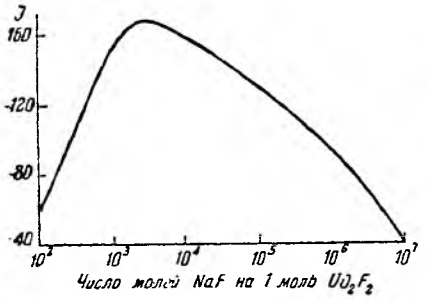


Рис. 213. Оптимум активации для NaF · U по Никольсу и Слаттери.

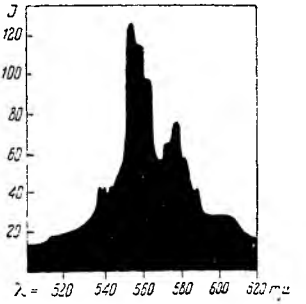


Рис. 214. Спектр NaF · U по Никольсу и Слаттери.

осаждение LiF, подвергающегося сушке при 160°. Прокаливание не нужно, так как люминофор получается кристаллическим уже при осаждении. От катодных лучей люминофор дает интенсивную красную люминесценцию и послесвечение длительностью до 10 сек. Оптимум отвечает 0,02% Mn. По второму варианту активируют водный раствор LiF (0,24%), упаривают до кристаллизации, промывают раствором SO_2 до побеления кристаллов и сушат при 160°. Аналогично также получается и LiF · Cr, дающий яблочно-зеленую флуоресценцию и фосфоресценцию. Препараты обладают сильной термолюминесценцией. Верхнее мгновенное состояние для LiF · Mn около 350°, у LiF · Cr несколько ниже.

На применение фторидов щелочных земель как катодолюминофоров недавно был взят патент [1].

Поташ и сода. Поташ и сода, качественно исследованные в последнее время Грумбахом и Рибайе, обладают двоякого рода флуоресценцией; в непрокаленном состоянии флуоресценция зеленая или синяя и, повидимому, вызывается наличием формиатов, прокаленные же вещества светят желтым светом [223]. Свечение первого рода, возможно, отвечает органолюминофорам. Активация производится скорее всего (подобно борному ангидриду и прочим люминофорам Тиде) элементарным углеродом, за что говорит и способность восстанавливать перманганат, и отчасти и цвет свечения, очень сходный с $B_2O_3 \cdot C$.

[1] Англ. пат. 493868 (1939).

§ 3. Фосфаты и дегидратированные люминофоры

Своеобразную группу «чистых» фосфатных люминофоров описал недавно Байлер [164] на основе исследований Глассера и Фонда [210]. В отличие от последних авторов, пользовавшихся для активации органическими веществами (стр. 367), Байлер получил флуоресценцию фосфатов, у которых нарушение кристаллической решетки было вызвано либо дегидратацией молекулы (аналогично, например, основным солям цинка, стр. 307), либо введением постороннего фосфата. Возбуждение производилось отфильтрованной ртутной линией $\lambda = 365$ mμ. Флуоресценция подобного рода была обнаружена не только у фосфатов; гидраты $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ также дают люминесценцию при частичном обезвоживании. Обратно этому MgO дает то же явление при частичной гидратации в теплой воде в течение ночи. Гидроокиси Al, Ca и Mg тоже обнаруживают флуоресценцию при частичном разложении. Из фосфатов исследовались: гидроксилапатит $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, $CaHPO_4$, фосфаты Ca, Zn, Sr и Mg. Наилучшие результаты получаются при 400°, особенно для $CaHPO_4$.

$CaHPO_4$ получался осаждением $CaCl_2$ при помощи фосфата натрия, имевшего pH = 5,5. Осадок оставлялся на ночь в кислом растворе, после чего промывался и сушился. Вещество было подвергнуто в течение 1 часа нагреванию при разных температурах (табл. 69).

Таблица 69

Зависимость флуоресценции $CaHPO_4$ от температуры дегидратации по Байлеру

Температура, °C	Потеря в весе, %	Флуоресценция	
		Цвет	Интенсивность в относительных единицах
350	12,2	Синий	2,57
400	13,7	Желтый	2,78
450	15,4	Оранжевый	1,46
800	16,5	Отсутствует	

Показанные результаты были получены при смешении кислого и основного фосфатов (табл. 70).

Из прочих фосфатов лишь фосфат Mg похож на Ca, Al близок к Mg, фосфаты Zn и Sr дают слабую флуоресценцию. Замечена флуоресценция также для смеси 10 *г* $BaSO_4$ + 1 *г* K_2SO_4, прокаленной при 600° при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 2536$ Å.

§ 4. Прочие люминофоры кристаллизации

Помимо только-что описанных, известно еще большое число неорганических соединений типа люминофоров Видемана, т. е. получающихся кристаллизацией из растворов или осаждением. Особенно

Таблица 70

Зависимость флуоресценции $CaHPO_4$ от метода изготовления по Байлеру

Метод смешения	Содержание $CaHPO_4$, %	Повышение флуоресценции по сравнению с чистым веществом, %
Вещества вместе высушены	5	+18
—	10	+21
—	20	+37
—	50	+30
Вещества вместе увлажнены	50	+68
Вещества смешаны стеклянной палочкой после прокаливания	50	— 9
	75	—14

много подобных веществ известно из практики люминесцентного анализа. Свечение происходит при облучении фильтрованным ультрафиолетовым светом и обычно имеет порядок флуоресценции. В весьма многих случаях люминесценция присуща недостаточно чистым веществам, и большей частью активирующие примеси неизвестны. Поэтому не все нижеуказанные случаи могут рассматриваться как вполне достоверные для абсолютно чистых веществ. Так, Вольф наблюдал интенсивную огненнокрасную люминесценцию поташа, загрязненного сернистым калием. Ярким свечением обладают также многие ртутные соли; сулема светит от загрязнений каломелью. Ленц наблюдал свечение аммоний-калий-платинохлоридов, кобальтомеркурисульфоцианида, меркуриодида, никельдициандиамида и иодистого серебра. Эти примеры весьма показательны, ибо данные соединения достаточно интенсивно окрашены. Цвет люминесценции соответствует собственному цвету вещества. В общем из наиболее интенсивно светящих неорганических веществ можно отметить трехокись мышьяка (свечение голубовато-белое), каломель (красное свечение), сулему (фиолетовое), пиростибиат натрия (голубовато-белое), купроиодид (фиолетовое), меркурбромид (желто-красное), галогениды свинца (желтоватое), карбонат таллия (зеленовато-желтое), пированадаты щелочноземельных металлов (Ca — красноватое, Sr — лимонно-желтое, Ba — желтоватое). Более подробные сведения можно найти в литературе по люминесцентному анализу [8, 28—33]. По Кутцельнигу [268] PbJ_2 имеет оранжевую, а HgJ — красную флуоресценцию.

Рандалл [337] показал, что при очень низких температурах (20—85° K) интенсивно светят ZnO, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, HgCl, P (яркая флуоресценция с $\lambda\lambda = 480$—660 mμ), менее же ярко очень многие вещества: безводные $BeSO_4$, $MgCl_2$, $MnCl_2$, $ZnSO_4$, а также Zn_2SiO_4, ZnS, $CdBr_2$, CdJ_2, $HgCl_2$, CuCl, AgCl, AgBr, Sm_2O_3, $Sm_2(SO_4)_3$, $SnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $MnBr_2$, ацетилацетонат индия, флуоресцеин-натрий, родамин GB-500. Ланге [270] обнаружил довольно интенсивную флуоресценцию при — 180° многих солей

европия (ацетат, фосфат и др.). Наиболее интересны CuCl и соли марганца. Монохлорид меди при низких температурах дает две полосы—красную, наиболее сильную при самых низких температурах, и зеленую, лучше всего наблюдаемую при — 150—100°. Эта зеленая флуоресценция по Рандаллу совпадает со спектром паров и теми областями, которые возбуждаются медью в некоторых люминофорах. В то время как многие марганцевые люминофоры показывают при 85° К резкие линии, чистый $MnCl_2$ не отвечает этому.

§ 5. Гидратационные люминофоры

О роли воды в люминесценции ряда веществ были указания Куттельнига [267], Юльса [195]. Недавно Юльс и Мартин [196] опубликовали работу, в которой указывают, что многие белые вещества (хлориды щелочей, кварц, кальцит, бумага и др.), будучи увлажнены, показывают голубую флуоресценцию и иногда многоминутную фосфоресценцию. Во всех случаях спектр идентичен и состоит из четырех полос $\lambda\lambda = 462$, 520, 568, 610 mμ. При нагревании до 150° люминесценция исчезает и не возобновляется при последующем увлажнении. Эффект возобновляется лишь при перекристаллизации. Авторы полагают, что ввиду отсутствия в данных веществах металлического активатора, роль последнего выполняет вода, захватываемая решеткой кристалла. Метанол не дает такого эффекта.

Быть может, эта люминесценция стоит в какой-то связи с собственной люминесценцией воды и некоторых жидкостей.

Глава XV

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ (КОЛОРИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ)

Очень многие бесцветные кристаллы как естественные, так и искусственные, при облучении катодными или рентгеновыми лучами, лучами радиоэлементов и даже коротковолновым ультрафиолетом, приобретают окраску, после чего получают способность к люминесценции. В некоторых случаях эта окраска уже присуща естественным минералам, являясь, видимо, результатом многовекового действия радиоактивных излучений земной коры. Характерной особенностью этой окраски является обесцвечивание минерала или кристалла при нагревании. Этот процесс сопровождается термолюминесценцией, после чего обычно кристалл теряет способность светить. Наиболее типичными представителями подобного рода кристаллов могут служить каменная соль (NaCl), сильвин (KCl) и прочие галогениды щелочных металлов.

Люминесценция галогенидов щелочных металлов независимо от причин, ее вызывающих, представляет особый интерес вследствие простоты самих люминофоров и благодаря тому, что эти вещества легко можно получить в виде монокристаллов, чем наблюдения значительно упрощаются. Помимо только-что указанного метода получения люминофоров облучением, возможна обычная активация

посторонними примесями. Оба типа люминофоров, имея много общего между собой, отличаются по механизму процесса.

Вследствие того, что методы синтеза монокристаллических галогенидов щелочных металлов достаточно хорошо описаны в советской литературе и сами люминофоры представляют пока лишь теоретический интерес, мы не останавливаемся здесь на описании этих методов. Интересующиеся могут найти исчерпывающие данные в книгах В. Д. Кузнецова, А. М. Кублицкого и А. С. Топорца [1]. Однако вследствие того, что механизм люминесценции галогенидов щелочных металлов весьма интересен для понимания процессов люминесценции вообще, этому вопросу будет посвящено больше внимания, чем, казалось бы, необходимо по их практическому значению.

Колорилюминесценции кристаллов, особенно каменной соли, посвящено очень много работ. Как уже было указано, установлено, что наличие люминесценции связано с появлением окраски, т. е. полос абсорбции. Оптически бесцветные кристаллы не люминесцируют. Появление абсорбционных полос может быть вызвано либо соответствующей обработкой самого кристалла (окрашивание первого рода), либо введением солей металлов — нормальной активацией (окрашивание второго рода). Первый случай характерен тем, что в кристалле не обнаруживается постороннее вещество, могущее служить активатором. Следовательно, в этом случае активаторами являются какие-то продукты распада самого вещества кристалла. Целый ряд работ, посвященных разъяснению природы этого явления, показал, что окрашивание вызывается теми же элементами, которые входят в состав самой молекулы кристалла. В частности, для NaCl таким активатором следует признать нейтральные атомы натрия (атомарное окрашивание). Ионы натрия, входящие в состав решетки NaCl, под действием облучения присоединяют электроны, сорванные последним от ионов хлора, и становятся нейтральными. А этим самым производятся деформации в решетке, и кристалл приобретает способность к люминесценции.

Окрашивание может быть произведено различными способами, несколько влияющими на качество люминофоров. Эти способы могут быть приведены к двум основным методам. Первый метод может быть назван субтрактивным или фотохимическим окрашиванием, и необходимый эффект вызывается действием подходящего излучения (ультрафиолетовых, рентгеновых, катодных и $\beta + \gamma$-лучей радиоэлементов). Второй метод— аддитивное окрашивание, когда необходимые для нейтрализации электроны вводятся либо путем электролиза расплава при образовании кристалла, либо электролиз производится в расплавленном натрии, либо окрашивание производится нагреванием в парах металла или расплавленном металле. Получающаяся при этом окраска не безразлична. Пригодные для исследования вещества получаются лишь в том случае, когда окраска

[1] В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, Томск, 1932; А. М. Кублицкий, А. С. Топорец, Искусственные монокристаллы, 1935.

носит атомарный характер. В случае NaCl — это янтарно-желтая окраска. Получающееся же синее окрашивание, вызываемое коллоидальными частицами Na (коллоидальное окрашивание), не дает люминофоров. Это наиболее часто имеет место при окрашивании в парах металла. Иногда появляется смешанное зеленое окрашивание (рис. 215).

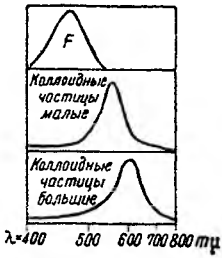


Рис. 215. Спектры поглощения NaCl · Na для различных видов окрашивания.

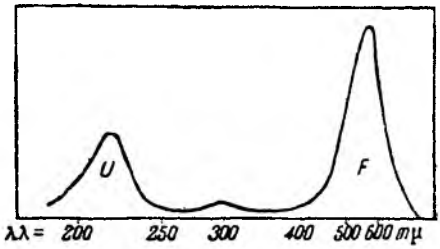


Рис. 216. *U*- и *F*-полосы KCl.

Неокрашенные, бесцветные кристаллы обладают поглощением в крайней ультрафиолетовой области, у галогенидов щелочных металлов лежащей около 165 mμ (для хлоридов) или 188 mμ (для бромидов). Кроме того, у бромидов имеется в более коротковолновом ультрафиолете и второй максимум. У иодидов находят обычно три максимума. Эти полосы существенным образом не отзываются на люминесцентных свойствах кристаллов. Будучи активированы либо введением в решетку постороннего активатора, либо снятием заряда с ионов щелочного металла, кристаллы этих соединений прозрачны в видимой части спектра, но по Полю и Гильшу приобретают U-полосу поглощения в далеком ультрафиолете (~200 mμ), различную у разных веществ. При освещении активированного люминофора светом такой длины волны он окрашивается и после этого получает способность люминесцировать — образуется полоса *F* в видимой части спектра (рис. 216). Максимум для *F*-полос лежит обычно в видимой части спектра (400—600 mμ) и отвечает уравнению [11].

$$\nu d^2 = \text{const}, \tag{48}$$

где d — константа решетки,

ν — частота,

$\text{const} = 5{,}02 \cdot 10^{-5} сек^{-1}/м^3$.

Вследствие того, что *F*-полоса для NaCl имеет $\lambda \approx 466$ mμ, кристаллы окрашены в желтый цвет.

Кристалл, возбужденный абсорбцией в *F*-полосе, дает иное распределение абсорбции, которое отвечает новому *F'*-состоянию, что вызывает появление новой *F'*-полосы. Поэтому кривая абсорбции такого кристалла сложная и может быть разделена на *F* и *F'*-полосы (рис. 217). Есть основания предполагать, что, в то время как образо-

вание F-центров отвечает присоединению одного электрона, F'-центры соответствуют двум электронам, из которых один очень непрочно связан [11].

Следует сказать, что положение полос люминесценции для разных люминофоров, окрашенных по первому методу, в общем одинаково, что говорит за единую природу активирующего вещества. Зато не безразлично, каким способом было произведено окрашивание. Если окраска произведена путем электролиза, то полосы люминесценции широки и размыты, аналогично полосам щелочноземельных сульфидов. Если же получение U-центров производилось путем воздействия металлических паров, то спектры фосфоресценции обычно очень узки (~ 1 mμ) и лежат в ближнем ультрафиолете или близких частях видимого спектра (синий, фиолетовый). По Роозу [352] они состоят либо из одной системы полос (NaCl, RbCl, RbBr), либо из двух систем, не зависимых друг от друга как по времени затухания, так и по температурным характеристикам. Медленно затухающую систему полос обозначают как L-полосы, а быстро затухающую как S-полосы. Расстояния между отдельными частями полосы порядка четверти электронвольта. Для L-полос яркость свечения при нагревании возрастает, а для S-полос, наоборот, падает (табл. 71).

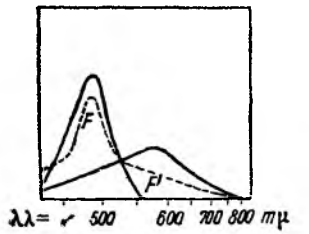


Рис. 217. F- и F'-полосы NaCl · Na.
Пунктиром представлена суммарная кривая $F + F'$.

В последнее время Гонрат [239] получил люминофоры при введении легко разлагающихся кислородных солей (нитратов и т. п.). Они все дают флуоресценцию, не зависящую от природы растворителя и имеющую 10 полос с $\lambda\lambda = 441, 462, 483, 511, 538, 570, 601, 638$ (882, 727) mμ. При низких температурах полосы более резки. Введение K + CO дает двойные полосы флуоресценции, как у Рооза.

На основании работ Кудрявцевой [118], Феденеева [133] и др., применивших к этому случаю воззрения Тартаковского [1] о природе энергетических уровней в кристаллах NaCl, высказанных им для объяснения своеобразного процесса фотоэффекта у окрашенных кристаллов, механизм люминесценции может быть представлен следующим образом.

Первое нормальное N-состояние имеет характеристики — кристалл бесцветен, запас энергии чрезвычайно мал, люминесценция отсутствует; второе состояние активации UF-состояние с характеристикой — кристалл окрашен, центры созданы, запас энергии увеличен; люминесценция отсутствует тоже, но может быть вызвана нагреванием; третье состояние возбуждения E-состояние с характеристикой — кристалл остается окрашенным, но вследствие дополнительного возбуждения светом и поглощения его в полосе F, F-центры возбуждены, энергия полностью накоплена.

---

[1] П. С. Тартаковский, ЖЭТФ **4**, 193, 215 (1934); ЖФХ **7**, 254, (1936), Z. Phys. **90**, 508 (1934).

Таблица 71

Ультрафиолетовая люминесценция галогенидов щелочных металлов по Кудрявцевой и Феденееву

Вещество	Порядок перехода	Характер перехода	λ для полосы флуоресценции, mμ	Энергия перехода, электронвольты	Примечание
NaCl	1	2 → Na	250	2.65	Флуоресценция
	2	2 → 1	150	(9.5?)	»
	3	Na → 1	235	(6.85?)	Фосфоресценция
KCl	2	F → 1	285	4,34	Флуоресценция
	3	2 → U′	231	5,34	»
	4	2 → U	211	5.84	»
	5	2 → 1	180	6.84	»
KBr	2	F → 1	291	4.24	Флуоресценция
	3	2 → U′	250	4,94	»
	4	2 → U	231	5,34	»
	5	2 → 1	192	6,44	»
NaBr	2	F → 1	291	4,24	Флуоресценция
	3	2 → U′	231	5.34	»
	4	2 → U	221	5.84	»
	5	2 → 1	189	6,54	»

Тогда процессы излучения состоят в переходе из состояния E в состояние UF, что может сопровождаться как фосфоресценцией, так и флуоресценцией [444].

Теперь, если в состоянии UF кристалл нагреть, то он с выделением света (термолюминесценция) переходит в состояние N. Итак, фотолюминесценция лабильных центров характеризуется переходом $E \rightarrow UF$, а термолюминесценция $UF \rightarrow N$. При этом $\Sigma E_E > \Sigma E_{UF} > \Sigma E_N$. После нагревания кристалл обесцвечивается и теряет способность к люминесценции. Обесцвечивание происходит также при долгом действии света (обратное отщепление электронов из F- и U-центров), но порядок процесса мгновенный, а не длительный (для люминесценции).

Следовательно, процессы люминесценции могут происходить при различных переходах как с F-уровней, так и U-уровней. При этом, по данным Феденеева [133] можно предполагать наличие еще одного U'-уровня, лежащего несколько выше U-уровня (ближе к F-уровню). Для исследованных кристаллов все эти переходы вызывают ультрафиолетовую флуоресценцию с несколькими полосами. Распределение энергии видно из табл. 71 и 72.

Таблица 72

Фосфоресценция щелочных галогенидов по Роозу

Люминофор	NaCl		KCl		RbCl		NaBr		KBr		RbBr	
система полос	*S*	*L*	*S*	*L*	*S*	*L*	*S*	*L*	*S*	*L*	*S*	*L*
Максимальные длины волн λ_{max}, mμ												
0	—	—	—	292 308 325 344 368	—	—	—	290 315 334	—	—	—	—
I	373 380	—	380 381	397	382 383	—	378	—	383 385	401	387	—
II	404 412	—	411 413	430	413 418	—	410	—	416 418	435	419	—
III	438 447	—	447 450	470 472	447 454	—	447	—	451 453	—	455	—
IV	480	—	490 497	—	493 500	—	—	—	498	—	—	—
V	538	—	544 551	—	—	—	—	—	555	—	—	—
VI	598	—	608 615	—	—	—	—	—	623	—	—	—
Половина времени полного высвечивания в сек.												
$t° = -170$	4,0	—	0,47	23	—	—	—	—	—	—	—	—
$t° = +20$	2,5	—	0,45	14	~0,09	—	Суммарно 1,0 для обеих систем		Суммарно 0,12 для обеих систем		0,07	—
$t° = +150$	1,8	—	0,43	12	—	—	—	—	—	—	—	—

Дьяченко и Кац [104] сообщают следующие данные об ультрафиолетовой люминесценции рентгенизированных кристаллов NaCl. Сейчас же после прекращения облучения кристалл дает ультрафиолетовую фосфоресценцию с максимумом излучения $\lambda < 190$ mμ, вероятно, отвечающим переходу 2—1 $\lambda = 150$ mμ. Кроме того, имеет место более слабая фосфоресценция с $\lambda\lambda = 190$—250 mμ, видимо,

соответствующая переходу Na → 1 ($\lambda = 235$ mμ, табл. 71). Затухание фосфоресценции идет по экспоненциальному закону со значением $\tau = 1{,}86 \cdot 10^2$ сек. Наилучший эффект фосфоресценции наблюдается при времени облучения 3—4 мин. (время насыщения) и жесткости рентгеновых лучей ~ 100 kV. Кроме того, имеет место слабая видимая фосфоресценция длительностью в несколько суток.

Воздействие на рентгенизированные кристаллы видимого света дает люминесценцию как длительную (фосфоресценция), так и кратковременную (флуоресценция). Спектр обоих идентичен и имеет одинаковые области возбуждения: $d_1 = 490$ mμ, возбуждающий полосу с $\lambda_{max} = 295$ mμ, и $d_2 = 470$ mμ для полосы с $\lambda_{max} = 235$ mμ. Последняя полоса более интенсивна и, видимо, отвечает переходу Na → 1. Только она одна и существует для отожженных кристаллов, имея $\tau = 1{,}09 \cdot 10^4$ сек.

Дьяченко [104] в своей последней работе нашел ультрафиолетовую флуоресценцию с $\lambda\lambda = 250$ и 150 mμ. Он отмечает, что со временем способность флуоресцировать исчезает, даже при хранении в темноте. $\tau = 3{,}35 \cdot 10^2$ сек. Спектр фосфоресценции имеет только один максимум при $\lambda = 250$ mμ.

Исследования Бриллиантова и Моргенштерна [92] над поведением NaCl, окрашенной рентгеновыми лучами, показали существенную разницу для кристаллов, подвергавшихся пластической деформации (сжатию). При облучении рентгенолучами кристаллов, помещенных в жидкий воздух, наблюдается люминесценция, уменьшающаяся с усилением окрашивания. По вынимании кристаллов из жидкого воздуха кристалл опять начинает люминесцировать ярким желто-зеленым светом, причем максимум свечения наступает через 1—2 мин., после чего свечение еще долго заметно. Подвергнутые же сжатию кристаллы ведут себя иначе: по вынимании их из жидкого воздуха сначала замечается зеленая фосфоресценция, после того как зеленое свечение почти погасло, начинается усиление свечения, уже имеющее синеватый оттенок, затем новая фосфоресценция гаснет и остается послесвечение, более слабое, заметное еще полчаса. Спектр синего свечения сплошной, захватывает всю видимую область, простираясь в ультрафиолет еще до $\lambda = 280$ mμ.

Феденеев [133] более подробно исследовал фосфоресценцию NaCl при пластической деформации. Он указывает, что согласно данным Кудрявцевой [118] в отсутствии деформации, фосфоресценция начинается при температуре 50—60°. При наложении на кристалл груза (70—130 $г/мм^2$) фосфоресценция может быть замечена уже при 20—30°. Он приводит сводную таблицу (табл. 73).

В работе Подашевского и Полонского [127], посвященной проверке данных Каца [256, 116], указывается следующее:

1) NaCl имеет только одну полосу ультрафиолетовой флуоресценции с $\lambda = 248$ mμ, отвечающую энергии 4,9 eV;

2) аналогично для KCl имеет место полоса с $\lambda = 280$ mμ и энергией 4,4 eV;

3) средняя ширина полосы у неотожженного кристалла NaCl больше, чем у отожженного, соответственно: 0,65 и 0,55 eV;

Таблица 73

Фосфоресценция NaCl по Феденееву

Тип фосфоресценции	Характер кристалла	Переход					
		$F(I') \rightarrow U'$		$F(I') \rightarrow U$		$F(I') \rightarrow I$	
		λ_{max} $m\mu$	$h\nu$ V	λ_{max} $m\mu$	$h\nu$ V	λ_{max} $m\mu$	$h\nu$ V
При пластической деформации	Рентгенизованные . . .	294	4,2	269	4,6	237	5,2
	Отожженные и рентгенизованные	309	4	269	4.6	нет	нет
	Отожженные и деформированные перед рентгенизацией . . .	309	4	—	—	—	—
	Мутные, рентгенизованные	296	4,14	—	—	—	—
	Аддитивно окрашенные	309	4	272	4,54	—	—
После рентгенизации	Рентгенизованные . . .	295	4,183	250	4,94	235 190	5,25 6,5
	Отожженные и рентгенизованные . . .	295	4,183	—	—	235	5,25
	Отожженные и деформированные перед рентгенизацией . . .	295	—	—	—	235	5,25

4) спектр люминесценции не зависит от способа возбуждения и наблюдается и при термическом воздействии на окрашенный кристалл;

5) максимумы люминесценции отожженных кристаллов одинаковы как при окрашивании ультрафиолетом, так и рентгенолучами, но в последнем случае полоса шире;

6) пластическая деформация ослабляет люминесценцию окрашенных кристаллов, если деформация предшествовала окрашиванию; при химическом окрашивании наблюдается значительное усиление люминесценции для ультрафиолета и слабое — для рентгенолучей;

7) закон затухания близок к экспоненциальному;

8) фосфоресценция при возбуждении ультрафиолетом полностью совпадает с полосой люминесценции, возбуждаемой видимым светом. Подсвечивание увеличивает интенсивность во много раз.

Поведение активированных металлами галогенидов щелочных металлов несколько отличается от случая окрашивания первого рода. Активаторы вводятся в концентрациях 0,01—0,5%.

Добавление Pb, Tl дает две новых полосы абсорбции, Cu и Ag дают только один максимум. С понижением температуры полосы делаются резче и в большинстве случаев сдвигаются к коротким длинам волн. Более высокие концентрации активатора расширяют максимум абсорбции [329].

Облучение в этих областях абсорбции дает спектр флуоресценции: Абсорбция света в коротковолновых максимумах дает фосфоресценцию идентичного спектрального состава. Для разных люминофоров.

абсорбция λ_{max} в коротковолновой области:

KCl · Tl . . . 196 mμ; NaBrTl . . . 216 mμ; NaCl · Tl . . . 199 mμ;

абсорбция λ_{max} в длинноволновой области:

KCl · Tl . . . 249 mμ; NaBrTl . . . 267 mμ; NaCl · Tl . . . 254 mμ.

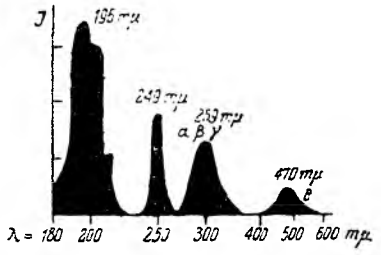


Рис. 218. Спектр KCl · Tl по Бюнгеру и Флексигу.

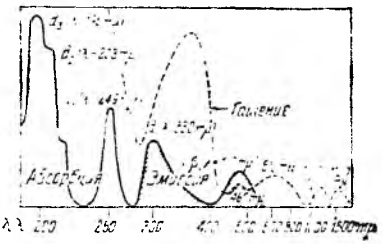


Рис. 219. Спектры абсорбции, возбуждения, излучения и гашения KCl · Tl-люминофоров по Бюнгеру и Флексигу.

Увеличение атомного веса галоида смещает максимумы в длинноволновую часть спектра. Для бромидов обычно две полосы излучения, разделяющиеся только при — 180°, у иодидов полоса расширена. Температурные условия не влияют на характер излучения. Закон затухания — экспоненциальный, длительность не более нескольких секунд. Видимая флуоресценция происходит при активации Cu, Tl, Pb, Cd при возбуждении ультрафиолетом. Наиболее активен таллий, дающий в NaCl, KCl и KJ единственную ультрафиолетовую полосу, очень яркую и длительную [163].

KCl · Tl . . . λ_{max} = 298 (330) mμ; KBr · Tl . . . λ_{max} = 318 mμ;

NaCl · Tl . . . λ_{max} = 288 mμ; NaBr · Tl . . . λ_{max} = 295 mμ, 308 mμ;

RbCl · Tl . . . λ_{max} = 315 mμ: KJ · Tl . . . λ_{max} = 415 mμ.

Из других металлов в NaCl и KCl медь дает голубую и Ag — сине-зеленую люминесценцию. Очень яркое свечение желтого цвета вызывается в NaCl марганцем при возбуждении катодными лучами. Интенсивность по шкале Ленарда для NaCl · Cu, KCl · Cu, NaCl · Ag — 5, NaCl · Mn — 6. Все эти люминофоры (как и атомарно окрашенные) подвержены вынужденному затуханию (рис. 218—219).

Парфианович [126] описал некоторые свойства хлорида натрия, активированного никелем и дающего под влиянием ультрафиолета яркое оранжевое свечение при содержании никеля около 10^{-6} *г* на 1 *г* NaCl. Спектры флуоресценции и фосфоресценции аналогичны

$\lambda\lambda \approx 560$—$660$ mμ, $\lambda_{max} \approx 623$ mμ. Сами кристаллы NaCl · Ni бесцветны и имеют максимум поглощения при $\lambda = 246$ mμ. Фильтрованный ультрафиолет ($\lambda\lambda = 330$—400 mμ) дает яркую флуоресценцию и слабую фосфоресценцию.. Закон затухания в отличие от KCl · Tl — гиперболический и процесс, следовательно, протекает по бимолекулярной схеме, как у сульфидов.

Бюнгер и Флексиг [163] дают следующий закон затухания в зависимости от температуры:

$$\frac{1}{t} = Se^{-\varepsilon/kT}, \qquad (49)$$

где t — время затухания,

T — температура в абсолютной шкале,

S, ε — константы.

Последняя ε есть величина работы отрыва электрона. Значение ε для NaCl · Ni = 2,14 V, для KCl · Tl = 0,67 V.

Зейц [488г], разбирая механизм люминесценции NaCl · Tl, указывает, что по своему спектральному составу фосфоресценция идентична с флуоресценцией и отвечает излучению таллия. Так, полосы абсорбции люминофора NaCl · Tl соответствуют переходам $^1S_0 \rightarrow$ $\rightarrow {}^3P_1, {}^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$ и $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$. Поэтому флуоресценция аналогична резонансному возбуждению одноатомного газа, фосфоресценция же происходит, когда двухатомные молекулы возбуждены на высоких уровнях и остаются в метастабильном состоянии, из которого освобождаются термическим или инфракрасным возбуждением.

Рандалл [488а] обнаружил при температуре жидкого воздуха флуоресценцию чистых и активированных AgCl и TlCl. Хлорид серебра дает яркую сине-зеленую флуоресценцию, имеющую очень широкую полосу излучения $\lambda\lambda = 430$—640 mμ с $\lambda_{max} = 515$ mμ. Спектроскопически обнаружены следы Ca, Pb, а также Cu, Mg. AgCl · Mg дает непрерывную полосу с $\lambda_{max} = 590$ mμ. AgCl · Mn имеет широкую полосу с $\lambda_{max} = 570$ mμ, AgCl · Pb — тоже широкая полоса с $\lambda_{max} = 615$ mμ. Вообще AgCl чувствителен к большому числу активаторов, но, в отличие от ZnS, возможно легко удалить примеси рекристаллизацией. Флуоресценция AgCl не является следствием процесса фотолиза тем более, что последний при низких температурах слаб. AgBr обладает сходными свойствами.

Хлорид таллия во многом похож на AgCl. В чистом виде не флуоресцирует при комнатной температуре, но при низкой дает яркую голубую флуоресценцию. Добавление активаторов, исключая Mn, не вызывает видимой флуоресценции. Последний же дает при комнатной температуре яркую красную флуоресценцию. Возможно также, что и Cu может быть активатором (см. также [293]).

Люминофоры на основе щелочных и щелочноземельных галогенидов, активированные 0,1% моля хлоридов Cu, Ag, Ce, Tl, Sn, Pb, были недавно запатентованы [1].

---

[1] Англ. пат. 492722 (1938); австрал. пат. 104476 (1938).

Глава XVI

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Большое число природных минералов [58, 63] способно к тем или иным видам люминесценции. Особенно часто встречаются термолюминесцирующие минералы, которые в таких случаях обычно бывают окрашенными в различные цвета. Причины окраски могут быть различными — в одних случаях она присуща ионам активатора, примером чему могут служить многочисленные зеленые и голубовато-зеленые минералы, содержащие хром, в других случаях окраска вызвана появлением свободных элементов, что чаще всего может быть объяснено многовековым действием на минералы радиоактивных излучений [444].

В первую очередь в силу специфических трудностей, связанных с наблюдением его люминесценции и особенно синтезом, подлежит особому рассмотрению алмаз.

§ 1. Алмаз

Фотолюминесценция алмаза известна очень давно и еще Веджвуд в 1792 г. указывал на белую термолюминесценцию многих образцов алмаза. Плацидус Гейнрих [10] наблюдал голубоватое свечение длительностью около 1 часа. Затем Рисс подметил ускорение затухания свечения алмаза от излучений с большой длиной волны, т. е. явление вынужденного затухания. Гладстон нашел, что свет солнца и ртутной лампы дают отличающиеся цвета свечения: в первом случае — оно голубоватое, во втором — зеленоватое. Исследования Э. Беккереля [5] показали, что синее свечение затухает быстрее, чем желто-зеленое и что спектр излучения состоит из двух широких полос.

Крукс наблюдал катодолюминесценцию алмаза; чаще всего она яркого синего цвета, но встречаются алмазы, катодолюминесцирующие самыми разнообразными цветами. Кунц наблюдал свечение голубых образцов алмаза. Ле-Бон нашел у имевшихся у него образцов фотолюминесценцию длительностью до получаса и термолюминесценцию, видимую при 200° в течение 1 часа. Весьма интересным фактом, говорящим за особые отличия в строении центров люминесценции алмаза от центров люминесценции флуорита, является то обстоятельство, что нагревавшийся в течение 60 час. до температуры в 300° алмаз не потерял в дальнейшем своей способности к термолюминесценции. По наблюдениям Джона [247] над катодолюминесценцией алмазов, спектр свечения представляет континуум с максимумом около 415 mμ. Также весьма интенсивна сцинтилляционная люминесценция алмаза, вызываемая α-частицами радиоэлемента. Эта сцинтилляция наблюдалась А. Беккерелем [147]. В отношении же рентгенолюминесценции большинство мнений склоняется к тому выводу, что способность алмазов к ней невелика.

О причинах свечения алмазов известно очень мало. Может в принципе быть два мнения — либо свечение является следствием

активации, либо оно присуще вообще молекуле алмаза, подобно платиноцианидам и ураниловым солям. Еще Кунц считал, что причиной свечения имевшихся в его распоряжении алмазов является углеводород невыясненного строения, названный им тиффаниитом. Однако Прингсхейм [19] считает возможными активаторами для прозрачных и бесцветных алмазов железо, титан, самарий. За активированный характер свечения говорит также и размытость полос излучения, весьма интересная для элемента с низким атомным номером, а также наличие фотоэффекта по Гудден и Полю [225] и Джиулаи [230].

§ 2. Хромовые силикаты

Многие минералы, природные силикаты алюминия, активированные хромом, показывают неплохую красную фото- и катодолюминесценцию, первую обычно фосфороскопической длительности. Сюда относятся, например, смарагд $Al_2O_3 \cdot 6AlO(OH) \cdot 12BeO \cdot 24SiO_2$, дистен ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), андалузит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), топаз [$F_2Al_2SiO_4$ или $F(OH)Al_2SiO_5$].

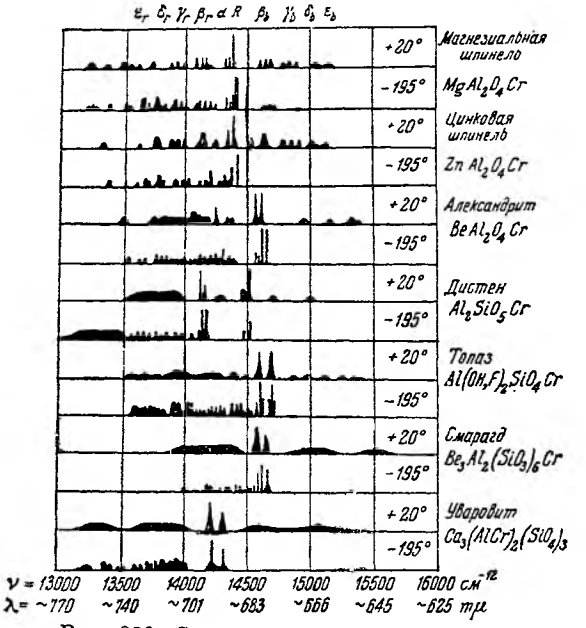


Рис. 220. Спектры активированных хромом минералов по Дейчбейну.

Так, смарагд по Лекок-де-Буабодрану имеет интенсивную линию с длиной волны 679,4 mμ и сравнительно слабую полосу при 682,5 mμ. Более подробно эта группа силикатов, активированных хромом, была изучена Дейчбейном [184]. Часть из них была воспроизведена синтетически, в частности Al_2SiO_5 был получен прокаливанием смеси $SiO_2 + Al_2O_3$. Этот силикат существует в трех модификациях, причем в зависимости от изоморфности решеток одни из них могут давать люминофоры, другие — нет:

дистен (кианит) триклинический	светит
андалузит ромбический	не светит
силлиманит ромбический	не светит

К сожалению, синтетически получается только не светящийся силлиманит, ибо по Вернадскому [1] первые две модификации переходят в него при 1070°. Поэтому природные минералы, будучи прокалены полчаса при 1200°, утрачивают свое свечение. Обратно перевести силлиманит в эти модификации не удается (рис. 220).

§ 3. Кунцит

Из прочих естественных минералов-силикатов необходимо несколько более подробно остановиться на кунците и его свойствах как люминофора [403].

Кунцит принадлежит к алюмотетрасиликатам лития, имеющим общую формулу $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Этот силикат существует, повидимому, в трех модификациях: обычной — прозрачной и бесцветной модификации — сподумен или трифан, кристаллизующийся в моноклинической системе; затем зеленой — гидденит и розовой или лиловой — кунцит.

Кунцит обладает многими видами люминесценции. Все виды кунцита светят от рентгенолучей, после полуминутного облучения свечение сначала золотисто-желтое, затем белое в течение 10 мин. От действия радия минерал прекрасно фосфоресцирует, и свечение остается и после удаления возбуждения. Так, при возбуждении 600,0 *г* кунцита 127 *мг* $RaBr_2$ после нескольких мгновений минерал начинает светить. Фосфоресценция продолжается в темноте, короткое время и по удалении радия. Ни сподумен, ни гидденит не дают этого эффекта. Если порошок кунцита смешать с радиоактивным даже довольно слабым препаратом (~ 240 урановых единиц), то свечение делается постоянным. Таким образом на основе кунцита можно было бы получать очень неплохие светящиеся составы постоянного действия, но, к сожалению, минерал слишком редок для промышленного использования. Поэтому чрезвычайно интересным было бы получение синтетического кунцита.

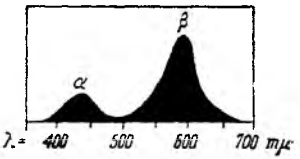


Рис. 221. Спектр люминесценции кунцита по Никольсу и Гоузсу.

Активатором для кунцита следует признать в первую очередь марганец, затем возможно и никель. Исследования показали, что спектр рентгенолюминесценции состоит из двух полос — главной в 569 mμ и более слабой в 440 mμ. При нагревании (терморентгенофосфоресценция) выступают другие полосы—при 235° главная 640 mμ и побочная 500 mμ. Спектр рентгенолюминесценции идентичен с катодным (рис. 221).

§ 4. Прочие силикаты

Вторая модификация гидденит, как и кунцит, показывает термолюминесценцию с приблизительно таким же спектральным распределением излучения [403].

[1] Bull. S. Minér Fr. 12, 147 (1889).

Затем по интенсивности свечения, происходящего от ультрафиолетовых лучей, представляют интерес минералы содалитовой группы, подробно исследованные Либишем [283]. Эти минералы имеют такой состав:

содалит . . . . . $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2NaCl$;
нозеан . . . . . $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot Na_2SO_4$;
гаюин . . . . . $2CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot CaSO_4$.

Светлозеленый содалит дает великолепную оранжевую фосфоресценцию с полосами в 620—520 mμ. Синие образцы этим свойством не обладают, зато очень сильно светит голубой нозеан. От рентгенолучей свечение не происходит.

Одним из наиболее интенсивно светящих минералов является лейкофан $NaF \cdot CaO \cdot BeO \cdot 2SiO_2$, который по Ленарду и Гауссеру [12] светит красновато-фиолетовым светом. Волластонит $CaSiO_3$ по Э. Беккерелю имеет быстро затухающее синее свечение и медленно затухающее зеленое. Циркон $ZrSiO_4$ обладает термолюминесценцией и рентгенолюминесценцией. Многие образцы полевого шпата тоже термолюминесцируют и рентгенолюминесцируют, что было найдено Иимори и для добурита $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Циркон от катодных лучей светит ярким золотисто-желтым светом. У многих минералов по данным Зонке и Шмидта свет флуоресценции поляризован. Люминесцируют также различные разновидности кварца. Отметим, что еще Брюстер [10] более ста лет назад отмечал яркую термолюминесценцию гармотома $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$ оранжевого света, граматита (тремолита) $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ желтого и голубого света и др.

§ 5. Апатиты

Безусловный интерес представляют также сложные системы, известные в минералогии под наименованием апатитов и имеющие общую формулу $nR_3(PO_4)_2 \cdot mRX_2$ или $nR^1 \cdot R^2R^3(PO_4)_2 \cdot mRXY$, где наиболее часто X = F, Cl или оба вместе.

Природный апатит, обычно соответствующий $Ca_3(PO_4)_2CaFCl$, дает хорошую и довольно длительную фосфоресценцию, и особенно часто — термолюминесценцию. Еще Пирселл [63], более ста лет назад, производил попытки воспроизведения светящегося апатита и показал, что лишь прокаленные при высокой температуре препараты светятся ярким желто-зеленым светом, иногда же — желтым и оранжевым. Гошиима [240] описал фосфороскопическое свечение от ртутной лампы. Келер и Габерландт [231] нашли следы редких земель. Все это говорит за возможность получения апатитов активированных металлами.

Косвенным подтверждением этому могут служить полученные Жировым сложные сульфидные люминофоры с $R_3(PO_4)_2$ как вторичными растворителями, если считать, что в апатитовой группировке может быть не только группа RX_2, где X — галоид, но и RX, где X — двухвалентный элемент, например сера. Тогда тиоапатиты будут выражаться общей формулой $mR_3(PO_4)_2 \cdot nRS$. Подобного рода фор-

муле соответствует, например, люминофор $Ca_3(PO_4)_2 \cdot SrS$, в котором содержание стронция приблизительно равно 28% или $Ca_3(PO_4)_2 \cdot BaS$, содержащий 35% BaS.

Близкие к этим цифры отвечают некоторым высоко интенсивным люминофорам, полученным Жировым [109] с сильными сдвигами свечения относительно чистых RS.

Люминофоры, обладающие апатитовой группировкой, начинают представлять практический интерес. Так, недавно Рандалл взял патенты [1] на апатиты формулы $Me_3(PO_4)_2 \cdot MeCl_2$, где Me =Cd, Mn известные, как «Аналар»—люминофоры. Получение их производится по двум вариантам. По одному варианту, 480 *г* $CdSO_4$ растворяют в 1,5 *л* кипящей воды и приготовляют отдельно раствор 160 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ в 1 *л* кипящей воды. 10 *мл* второго раствора добавляют к первому, осадок отфильтровывают и выбрасывают. Оставшуюся жидкость смешивают, осадок фильтруют, промывают и сушат при 180° 3 часа. Затем добавляют 0,1% $MnCl_2$ в виде пасты, сушат, прокаливают в присутствии воздуха при 925° 30 мин., промывают водой и сушат при 180° 2 часа, прокаливают при 1000°. По второму варианту 370 *г* $MnSO_4$ растворяют в 1,5 *л* кипящей воды и смешивают с раствором 160 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ в 1 *л* кипящей воды, осадок промывают, сушат и смешивают с $Cd_3(PO_4)_2$. полученным по первому варианту, и $CdCl_2$ в отношении 5 : 100 : 20. Эта смесь подвергается прокаливанию при 800° 30 мин. Люминесценция красная.

§ 6. Кальцит

Свечение природных карбонатов щелочноземельных металлов ($CaCO_3$ — кальцит, аррагонит, $SrCO_3$ — стронцианит, $BaCO_3$ — витерит) довольно давно известно, особенно для кальцита. В последнем активатором является марганец, дающий оранжевую термолюминесценцию [63].

Кроме того, кальцит обладает способностью к почти всем другим видам люминесценции: фото-, катодо,-рентгено- и радиолюминесценции. По данным Хиддена на некоторых природных желтоватых образцах кальцита фосфоресценция желтого цвета наблюдалась в течение $2^1/_2$ час., у других— даже до 13 час. Термолюминесценция со свечением оранжевого цвета начинается при 60° и исчезает при 180°. В этих образцах были найдены редкие земли. По данным Амбрехта спартеит (содержащая марганец разновидность кальцита) светит от β- и γ-лучей темным оранжевым светом. Цвет тем насыщеннее, чем ближе люминофор к препарату радия. О рентгенолюминесценции кальцита упоминал еще Рентген, затем Бэрбанк. Последние исследования В. Л. Левшина и Аленцева [121] над люминесценцией некоторых образцов кальцитов показали, что она подчиняется гиперболическому закону, аналогично щелочноземельным сульфидам и ZnS.

---

[1] Англ. пат. 495706 (1938); 509857, 509858 1939).

§ 7. Флуорит

Наиболее изучены природные флуориты, люминесценция которых известна уже не первую сотню лет. Активаторами для них в большинстве случаев являются редкие земли.

Редкие земли ведут себя и здесь своеобразно. Для природных флуоритов (клеофана) характерны ультрафиолетовые линии гадолиния (312 mμ, 311,8 mμ, 311,5 mμ). Эти линии выступают уже при незначительном содержании активатора [446].

Наиболее ярко термолюминесцирует разновидность флуорита—хлорофан. Термолюминесценция начинается при 50°, при 110° она яркозеленая, при 130—135° синяя, затем при 180—185° темносиняя, выше же вообще отсутствует. Свечение исключительно яркое и у некоторых образцов при рассеянном дневном свете по яркости не уступает горящей свече. Вторая разновидность — клеофан,—исследованная Урбеном, активирована редкими землями.

По данным Герцрикена и Жмудского [95] фиолетовый флуорит из Хибин имеет нижнее мгновенное состояние 75°, а начало термолюминесценции лежит при 75—80°. При 300° термолюминесценция продолжается 3 часа, достижение верхнего мгновенного состояния при + 500° сопровождается обесцвечиванием люминофора. Обесцвеченный нагреванием люминофор восстанавливает способность к люминесценции облучением рентгенолучами.

Зависимость времени свечения от температуры по их данным укладывается в формулу:

$$t = Ae^{-\alpha T}, \tag{50}$$

где t — длительность термолюминесценции,
T — температура в °К,
α, A — константы.

Что же касается возбуждения, то светящиеся синим или фиолетовым светом CaF_2-люминофоры имеют максимум возбуждения при $d_1 = 400$ mμ.

Известна также, но совершенно не изучена, термолюминесценция MgF_2 (селлаита), наблюденная Косса [58], которому, повидимому, удалось люминесцирующий селлаит получить и синтетическим путем. Свечение бледнолиловое, термолюминесценция фиолетовая.

В заключение остается сказать еще несколько слов о рентгенолюминесценции CaF_2, поскольку этому явлению пытались дать практическое применение. Винкельман и Штраубель [48] у некоторых образцов природного флуорита нашли интенсивное ультрафиолетовое излучение, начинающееся при 396 mμ, имеющее максимум при 280 mμ и заканчивающееся при 233 mμ. Это излучение весьма энергично действует на фотоматериалы, в очень короткий срок, менее 1 сек., почему ими было предложено применение его для усиливающих рентгеноэкранов. Исследованный образец CaF_2 был бесцветен и содержал Mg и следы Fe.

Глава XVII

КРИСТАЛЛОЛЮМИНОФОРЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

(люминофоры Тиде)

§ 1. Сульфид кремния

Сульфид кремния может быть получен двумя основными методами:

а) Непосредственным действием сероводорода на кремний

$$Si + 2H_2S = SiS_2 + 2H_2.$$

б) Реакцией обмена между сульфидом алюминия и двуокисью кремния по Тиде и Тиманну

$$3SiO_2 + 2Al_2S_3 = 3SiS_2 + 2Al_2O_3.$$

Для получения SiS_2 по первой реакции по возможности чистый элементарный кремний нагревают в фарфоровой или кварцевой трубке при 1200—1300° в струе сухого сероводорода. При этом SiS_2 летит и осаждается в виде тонких белых кристаллов.

Для получения сульфида кремния путем обменной реакции сначала приготовляют Al_2S_3 по Бильцу [1] путем смешения 200—300 *г* алюминиевого порошка с серой, взятой в количестве, несколько превышающем теоретическое. Смесь помещают в гессенский тигель и сплавляют. На сплавленную и охлажденную смесь помещают немного смеси порошков Al + S и зажигают магниевой лентой. После бурной реакции получают сырой Al_2S_3, при работе в гессенском тигле содержащий 54% серы, при графитовом 61% (по теории 64%). Тонкоизмельченный Al_2S_3 смешивают с избытком кварцевого песка и нагревают в неглазурованной фарфоровой лодочке в кварцевой или фарфоровой трубке в струе чистого азота. Под обычным давлением реакция идет быстро при температуре 1200—1300°. При этом SiS_2 возгоняется. Более чистые кристаллы получаются при возгонке в вакууме.

Для активирования наиболее пригодны сахар, винная кислота, фенантрен, флуоресцеин, терефталевая кислота и другие вещества, вводимые перед процессом получения.

Флуоресценция обычно желтоватая, либо зеленая, фосфоресценция желтая или оранжевая. Длительность $^1/_4$ сек., при —180° свечение не дольше 1 сек.

От катодных лучей возбуждение слабое.

---

[1] Z. an. Ch. 146, 289 (1925).

Для всех цветов спектр излучения один и тот же, состоит из частей:

a—с длиной волны . . . . . 620—660 mμ (при—180°),
b—с длиной волны . . . . . 615—575 mμ,
c—с длиной волны . . . . . 568—540 mμ,
d—с длиной волны . . . . . 536—507 mμ,
e—с длиной волны . . . . . 495—470 mμ (слабая).

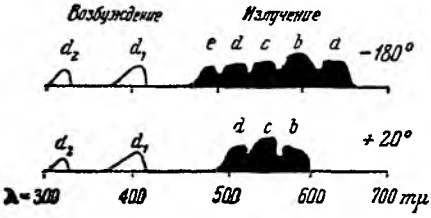


Рис. 222. Спектр $SiS_2 \cdot C$ по Тиде и Тиманну.

Каждая часть ведет себя различно при разных температурах (рис. 222). Возбуждение для зеленой модификации:

$$d_1 = 410\ m\mu;\ d_2 = 320\ m\mu;$$

для оранжевой только d_1.

$SiS_2 \cdot C$ исключительно чувствителен к активации, вызываемой элементарным углеродом, почему минимум последнего не поддается определению.

§ 2. Нитрид бора

Нитрид бора может быть получен многими способами, из которых в практике люминесцентного синтеза привились следующие:

а) Метод Розе

$$H_3BO_3 + NH_4Cl = BN + 3H_2O + HCl.$$

б) Метод Велера

$$Na_2B_4O_7 + 4NH_4Cl = 4BN + 2NaCl + 7H_2O + 2HCl.$$

Всегда преобладает не эта, а побочная реакция:

$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl = 2NaCl + 2NH_3 + 2B_2O_3 + H_2O.$$

в) Метод Дармштадта-Бюшера

$$4H_3BO_3 + 3CO(NH_2)_2 = 4BN + 12H_2O + 3CO.$$

Получение светящихся препаратов осуществляется по следующим прописям Тиде (№ **346**): 1 ч. буры и 2 ч. нашатыря, взятых в растворе, смешиваются и выпариваются досуха на электрической печи. Если необходимо получить чистый растворитель, то при выпаривании следует сосуды защитить от пыли. При желании получить люминофор, растворы выпариваются совместно со следами органических веществ (флуоресцеин, винная кислота, сахароза). Затем сухая смесь прокаливается в течение 10—15 мин. возможно быстро в закрытом платиновом тигле при максимально допустимой температуре (остерегаться брызг). Можно употреблять вместо платиновых неглазурованные фарфоровые тигли или для больших количеств—

гессенские. Продукт реакции промывают теплой, слабо подкисленной водой и сушат. Выход не свыше 2% веса смеси.

По Бильцу выход можно увеличить вдвое, если пользоваться длинными тиглями высотой около 17,5 *см* и диаметром верхним 3 *см*, нижним 1 *см*. В тигель насыпают на дно 1 *г* NH_4Cl, а потом сверху смесь буры и нашатыря и нагревают сначала только середину тигля и лишь к самому концу — дно до полного испарения NH_4Cl.

Еще лучшие выхода получаются по наблюдениям Жирова при пользовании длинной фарфоровой трубкой с электрическим обогревом. Труба устанавливается вертикально, нижняя треть наполняется NH_4Cl и нагревается током только до умеренной возгонки. Верхняя же часть прокаливается докрасна. Приличные выхода дает второй вариант (№ **347**). H_3BO_3 (можно и водную) смешивают и прокаливают с 1 ч. мочевины и следами органических соединений. Очистка продукта реакции производится согласно предыдущему рецепту. Избыток борной кислоты необходим.

Нитрид бора активируется соединениями углерода. Поэтому для получения чистого, несветящегося растворителя необходимо пользоваться методами, при которых исключено применение органических веществ. Концентрация активатора трудно определима, так как даже следы фильтровальной бумаги активируют.

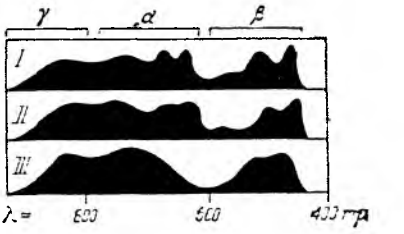


Рис. 223. Спектры разных видов люминесценции BN . C по Тиде и Томашеку:

I — фотолюминесценция, *II*—катодолюминесценция, *III*—каналюминесценция.

Как и при $SiS_2 \cdot C$ у $BN \cdot C$ спектр излучения разделен на несколько частей α, β, γ: полоса фосфоресценции очень широка — в приблизительных пределах 410—630 mμ, т. е. почти всего видимого спектра, причем $\alpha \approx 500$—580 mμ, $\beta \approx 520$—580 mμ, $\gamma \approx 580$—630 mμ.

Достойным внимания является то обстоятельство, что спектр излучения при этом мало зависит от природы органического активатора. Это дало Тиде повод утверждать, что активатором люминофоров BN и SiS_2 является элементарный углерод.

В зависимости от количества активатора преобладают те или иные части полосы, что, понятно, отзывается на цвете свечения, какой варьирует в тонах желтого, зеленого и синего цветов. Первые появляются при большем, последний при наименьшем содержании активатора. Каждая часть полосы имеет свое возбуждение, так $\alpha d_0 \approx$ ≈ 380 mμ, $\beta d_1 \approx 300$ mμ, $\beta d_2 \approx 280$ mμ, $\gamma d_0 \approx 400$ mμ.

Имеет место сильный мгновенный процесс (рис. 223, 224). Для длительного процесса продолжительность свечения 1—2 мин. Главная полоса зеленая. Влияние температуры невелико, верхнее мгновенное состояние 290°, нижнее — 60° с фиолетовым свечением, начинающимся с $t° \approx -20°$. Собственный цвет препарата не стоит в связи с люминесценцией. Интенсивность фотолюминесценции по шкале Ленарда $I = 6$.

Специфической особенностью нитрида бора является своеобразное возбуждение от пламени, отличающееся от термолюминесценции. Свечение происходит не от нагревания, а от внесения в кромку бесцветного пламени. Оно обычно сине-зеленого цвета. Раньше предполагали, что это свечение связано с электро-

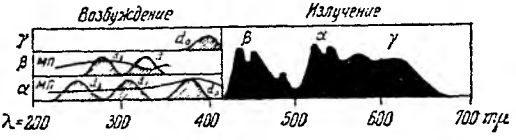


Рис. 224. Спектр BN · C по Тиде и Томашеку.

Свойства борнитри

Метод изготовления и собственный цвет препарата	Активация		Фотолюминесценция					
			мгновенный процесс			длительный процесс		
	активатор	содержание, %	цвет	полоса	интенсивность	цвет	полоса	интенсивность
1 ч. $Na_2B_4O_7$ + 2 ч. NH_4Cl								
Серый	Пирокатехин	0,1	Голубой	α, γ, β	Сильная	Голубой	β	Силь
Красноватый	Винная кислота	0.5	Красный	γ (β, α)	Средняя	Зеленый	α (β)	Средн
Белый	То же	0,01	Зеленый	α	Очень сильная	Голубой	β (α)	Очен сильн
			Фиолетовый	(β)	Сильная			—
	»	>0.1	Зелено-желтый	α (β)	Средняя	Зеленый, голубой	α β	Силь —
1 ч. H_3BO_3 + 2 ч. $Co(NH_2)_2$								
Светлосерый	α-оксинафтойная кислота	0,1	Желтый, фиолетовый	α β	Сильная —	Зеленый, желто-зеленый	α β	Силь —
Желтоватый	В самом материале	неизвест.	Желто-зеленый	(α) γ	Средняя	Желтый	α, γ	Слаба
4 ч. H_3BO_3 + 1 ч. $Co(NH_2)_2$								
Светло-коричневый	Флуоресцеин	0 03	Зеленый, фиолетовый	α β	Сильная —	Зеленый	α (β)	Слаба

нами пламени, однако Томашек показал несостоятельность этс гипотезы. В отличие от обычных органолюминофоров BN · C возбуж дается катодными лучами, что делает его похожим на люмин форы Ленарда. В случае катодного возбуждения полоса излучени не такая разделенная, как при возбуждении термоэлектронами (особенно светом). γ-часть сливается с α, а β довольно резко отд лена. Свечение заметно даже при красном калении.

В качестве плавней хорошо применять NaCl, Na_2HPO_4 и Na_2SO Обычно же роль плавня играет сама борная кислота (табл. 74).

Таблица 74

ных люминофоров

Катодолюминесценция						Канодолюминесценция	
мгновенный процесс			длительный процесс				
цвет	полоса	интенсивность	цвет	полоса	интенсивность	цвет	интенсивность
Голубой	β (α)	Сильная	Голубой	β	Слабая	Желтый, зеленый, белый	Очень сильна
Желто-зеленый	γ, α (β)	Сильная	Зеленый, голубой	α β	Средняя	Желто-зеленый	Очень сильна
Голубой	β (α, γ)	Очень сильная	Голубой	β (α)	Сильная	Голубой	Очень сильн
Зеленый, желтый	β γ	Сильная —	— —	— —	Очень плохая	Голубой	Очень сильн
Зелено-желтый	α, γ (β)	Слабая	Желто-зеленый	α, β	Слабая	Желто-зеленый	Очень сильн
Желто-зеленый	β (γ)	Слабая			Очень плохая	Желтый	Очень сильн
Зелено-желтый	α (β)	Сильная	—	—	Очень плохая	Желто-зеленый	Очень силь

Своеобразные особенности в свечении нитрида бора по Тиде и Бюшеру получаются при изменении количеств борной кислоты. Так, смешивая чистый BN с обыкновенной борной кислотой и прокаливая в закрытом тигле докрасна, получают очень хорошую кандолюминесценцию при 10% H_3BO_3. Однако прокаливание в открытом сосуде не дает кандолюминофоров, тогда получаются сильные фотолюминофоры. При большем же чем 10% содержании борной кислоты получаются люминофоры с небесно-голубым свечением и медленным затуханием, дающие термолюминесценцию.

Нитрид бора является очень сильным кандолюминофором. Голубое его свечение наблюдается еще при яркокрасном калении, превосходя своей силой света термическое излучение. Затем Тиде и Бюшер также указывают, что BN, активированный органическими веществами, — исключительно интенсивный катодолюминофор, и приводят в качестве примера тот факт, что поверхность размером в однопфенниговую монету освещает темную комнату. Однако эти данные не были подтверждены Ангерером [57]. Получение и применение BN · C было Тиде запатентовано [1].

§ 3. Нитриды алюминия и бериллия

Нитрид алюминия. Несколько позже был получен Сенссом [424] нитрид алюминия, активированный уже не органическими веществами, а кремнием. Светящийся препарат был получен следующими способами:

1) Синтезом из элементов по Бриглебу-Гейтеру

$$2Al + N_2 = 2AlN$$

2) Методом Сенсса:

$$\text{a)}\ AlCl_3 + 6NH_3 = AlCl_3 \cdot 6NH_3$$

$$\text{b)}\ AlCl_3 \cdot 6NH_3 = AlCl_3 \cdot NH_3 + 5NH_3$$

$$\text{c)}\ AlCl_3 \cdot NH_3 = AlN + 3HCl$$

По первому способу процесс проводился при 1000—1300° в струе N_2+H_2. Исходной Al имел в себе только 0,08% Si (и 0,12% Fe), какое количество не активировало AlN. Но уже 0,005 Si : 1,0 AlN дает явственную голубую фосфоресценцию. Наилучший эффект с интенсивностью 4—5 получается с 5% Si. Применение одного N_2 или NH_3 не дает хороших результатов, хотя процент AlN повышается. Повышение температуры до 1900—2000° в случае N_2 дает даже 98,59%-ный препарат.

Материалом для аппаратуры может служить фарфор и кварц, но они не дают возможности регулировать активацию. Лучше всего применять молибденовую жесть. Графит, железо и никель уничтожают свечение.

Интенсивность свечения AlN · Si почти пропорциональна содержанию кремния и по достижении оптимума постепенно спадает.

---

[1] Герм. пат. 415204 (1925).

По второму же, разработанному самим Сенссом, методу получается более чистый препарат. Сначала присоединением аммиака получается комплекс состава $AlCl_3 \cdot 6NH_3$, при нагревании теряющий $5NH_3$ и переходящий в $AlCl_3 \cdot NH_3$, который кипит без разложения при 400°. Пары последнего, пропускаемые через накаленную до 1000° вольфрамовую спираль или кварцевую трубку, дают AlN. Полученные препараты светились голубым светом. Через несколько минут свечение делается бледным, беловатым и полностью затухает после нескольких часов. Люминофоры возбуждаются лишь от коротковолнового света ($d_1 = 290$ mμ, $d_2 = 280$ mμ, $d_3 = 270$ mμ), а также светят темносиним цветом от катодных лучей. Лучи рентгена и лучи радия не возбуждают. Гасящий трибоэффект не был наблюдаем. Нитрид алюминия обладает фототропией, причем окрашивается в зеленый цвет.

При низких температурах (—180°) свечение слабое. Вообще нитрид-алюминия во многом схож с нитридом бора. Все эти три нитрида Be_3N_2, AlN и BN составляют одну общую группу, активируемую органическими веществами и кремнием. Активация AlN прочими элементами (в том числе и IV группы) не увенчалась успехом.

Нитрид бериллия. Нитрид бериллия был получен Шун-Ичи-Сато [364] прокаливанием смеси порошка металлического бериллия с 30% окиси алюминия в течение 5 час. в струе NH_3 при 1050°. При возбуждении катодными лучами свечение синее, полоса 420—490 mμ с максимумом $\lambda_{max} = 465$ mμ. Сато активатором считает алюминий.

Нитрид бериллия может содержать значительное количество Al_2O_3, максимум свечения происходит при 30%. Li, Ti, введенные в количестве 2%, не дают свечения, 2%-ный Mn — следы.

Глава XVIII

ВИТРОИДАЛЬНЫЕ ОРГАНОЛЮМИНОФОРЫ

В настоящее время известно достаточно большое количество люминесцирующих органических веществ. При этом люминесценция их может быть как мгновенным процессом (флуоресценция), так и длительным (фосфоресценция). В последнем случае подавляющее большинство люминофоров характеризуется витроидальным (стекловидным) строением. При этом органические вещества играют роль активаторов. В качестве растворителей известны как неорганические стекла так и органические. Для первых характерной особенностью можно считать наличие некоторого комплекса в растворителе. Наиболее частым случаем является структура основной или пиросоли, или же апатитовая конфигурация. Они могут быть представлены следующими общими формулами:

1) Структура пиросоли:

$$aR_2O \cdot X_2O_m + bX_2O_m,$$

где $m \geqslant 3$; $a \geqslant b$,

R — водород или металл,
X — кислотообразующий элемент, способный давать стекловидные соли (B, Si, P, As и др.).

2) Структура основной или гидросоли:

$$aRX_m + bR_2O_m + cH_2O,$$

где $m \geqslant 2$, $\gtrless b$, $c \geqslant 0$,
R — металл,
X — галоид или кислотный остаток (Cl, Br, J, SO_4, NO_3, PO_4 и др.).

3) Структура апатита:

$$a\,R_3(R'O_4)_2 + b\,R'X_2,$$

где $b < a$,
R — металл,
X — галоид или кислотный остаток.

Большинство люминофоров этого класса характеризуется следующими свойствами, особенно сильно выраженными у борной кислоты:

а) отсутствием возбуждения от катодных и рентгеновских лучей, а также α-частиц радиоэлементов. Очень хорошее возбуждение от видимого света и близкого ультрафиолета. Для коротковолнового ультрафиолета характерно явление гасящего фотоэффекта, сопровождающегося разрушением люминофора. Очень часто такие препараты могут быть регенерированы нагреванием до 150°;

б) отсутствием накопления энергии при низких температурах,

в) малой длительностью свечения — не свыше 1 мин.;

г) отсутствием вынужденного затухания;

д) отсутствием гасящего трибоэффекта;

е) сложной картиной спектров излучения, обычно состоящих из большого числа основных полос, налагающихся друг на друга и обладающих общим возбуждением (тип разделенной полосы).

§ 1. Борная кислота

Люминофоры с борной кислотой представляют собой группу фосфоресцирующих веществ, интересную тем, что во-первых, активатором является органическое вещество, во-вторых, люминофор обладает стекловидным строением. Являясь типичными представителями этого класса, борные люминофоры обладают очень большой яркостью свечения, легкой возбуждаемостью от обычных источников света при малой длительности свечения.

В качестве активаторов для борной кислоты могут быть применены углеводороды, гетероциклические соединения, оксисоединения, карбоновые кислоты, сульфокислоты и особенно флуоресцеин. Увеличение боковой алифатической цепи действует ухудшающим образом. Окрашенные вещества, исключая флуоресцеин, не активи-

руют. Также введение галоида и нитрогруппы ухудшает или даже совсем уничтожает фосфоресценцию. Амино- и имидогруппы, связанные не циклически, тоже ухудшают эффект. Действующие концентрации активаторов достаточно низки, но оптимумы значительно отличаются. Длительность свечения, как правило, невелика и не превосходит полуминуты, зато интенсивности бывают значительны. Наилучшие активаторы — флуоресцеин и α-оксинафтойная кислота. Наиболее изученные люминофоры приведены в табл. 75 (рис. 225 и 226).

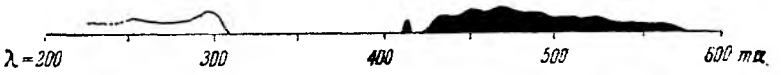


Рис. 225. Спектр H_3BO_3-флуорен при —170° по Тиде и Рагоссу.

Из отдельных активаторов следует отметить:

Нафталевый ангидрид. Оптимум при 1 : 1000. Излучение состоит из двух полос α=573—530 mμ и β=510—495 mμ.

Соотношение интенсивностей для различных полос α : β = 1,2 : 1. Свечение ярко еще при + 160° и имеется даже и после плавления люминофора, но тогда имеет более белесоватый оттенок благодаря выступлению фиолетовой полосы ($\lambda_{max} \approx$ 430 mμ). Мгновенный процесс дает фиолетовую полосу 450—420 mμ, d_1 = 385—345 mμ, d_2 = = 280—250 mμ.

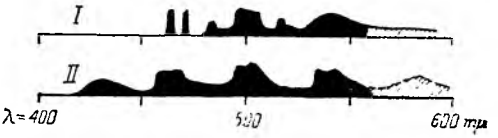


Рис. 226. Спектры H_3BO_3-нафталин (*I*) и H_3BO_3-фенантрен (*II*) при —170° по Тиде и Рагоссу.

Фенантрен. d_1 = 370—320 mμ, d_2 = 300 — 255 mμ; d_3 = = 240—210 mμ. Излучение α = 595—570 mμ, β = 552—532 mμ, γ = 518—498 mμ, δ = 477—460 mμ, ε = 445—425 mμ.

Оптимум 1 : 100.

Фталевый ангидрид. Оптимум 1 : 500, по наблюдениям Жирова 1 : 1000. Затухание обеих полос происходит одновременно с соотношением интенсивностей 1—1,4. Оптимальное возбуждение происходит при 300 mμ и при 235 mμ. Излучение α = 545—500 mμ, β = 455—385 mμ.

Терефталевая кислота. Оптимум 1 : 500; по излучению аналогична фталевому ангидриду; d_1 = 320—250 mμ, d_2 = 220 mμ.

Флуоресцеин. Оптимум 1 : 3000 по Тиде, 1 : 30 000 по Винокурову и Левшину и 1 : 20 000 по наблюдениям Жирова. Затухание подчиняется по данным Винокурова экспоненциальному закону. Кроме фосфоресценции, имеет место сильная желто-зеленая флуоресценция, превосходящая первую почти в 3 раза. Томашеком было найдено изменение цветности при понижении температуры до—70°; тогда свечение желтовато-зеленое, при повышении же температуры свечение опять делается более синеватым,—происходит

трансформация одной полосы в другую, а не два самостоятельных процесса. Тот же эффект дает и повышение концентрации активатора, что было замечено Жировым. Так, чисто зеленое свечение наблюдается при 1 : 2000 и желто-зеленое при 1 : 1000. При этой концентрации уже наступает угнетение люминофора. Желтая полоса представляет собой широкую полосу 630—530 mμ.

Аналогичное явление происходит при хранении, сопровождающемся гидратацией, что было замечено Жировым. Возбуждение $d_1 = 438$ mμ, $d_2 = 310$ mμ, $d_3 = 250$ mμ. Излучение $\alpha = 565$—545 mμ, $\beta = 520$—505 mμ, $\gamma = 485$—465 mμ.

Салициловая кислота. С увеличением концентрации цвет свечения плавно сдвигается в сторону коротких волн — от желто-зеленого до лилового (рис. 227). Подробней — см. оригинальные работы. Эти люминофоры были запатентованы Тиде [1].

Рис. 227. Спектр H_3BO_3-салициловая кислота при —170° по Тиде и Рагоссу.

Полосы фосфоресценции при борной кислоте представляют собой полосы разделенные и имеющие много максимумов, но более размытые, чем, например, в затвердевшем жидком воздухе или алкоголе, где линейчатость спектра выступает резче. При этом чем резче полоса и ближе по своему строению к линейчатому спектру, тем меньше влияние температуры, но вообще, как правило, борные люминофоры имеют весьма низкий предел верхнего мгновенного состояния, и изменение температуры в пределах нормальных условий не отзывается значительно на свечении. Обычно уже при +160° все борные люминофоры не светят. Исключением являются лишь те люминофоры (с флуоресцеином и нафталевым ангидридом), какие обладают еще и мгновенным процессом. Все эти люминофоры не обладают ни одним видом вынужденного затухания.

Борные люминофоры возбуждаются лишь видимым и ультрафиолетовым светом. Ни от катодных, ни от рентгеновских, ни от лучей радия эти люминофоры не светят. Даже вещества, подобные дигидроколлидин-дикарбоноводиэтиловому эфиру, хорошо возбуждающемуся от радиоактивных излучений, будучи введены в борную кислоту, дают люминофоры, прекрасно светящиеся от света, но совершенно не возбуждаемые радием. То же относится и к пентадецилпаратолилкетону, хорошо возбуждающемуся от катодных лучей.

Для борных люминофоров белый цвет свечения получается по патенту фирмы де-Гаен путем механического смешения или совместного сплавления (№ 348). 3 ч. оксинафтойного люминофора с 1 ч.

[1] Герм. пат. 407944 (1924).

Таблица 75

Свечение борной кислоты

№ по пор.	Активатор: класс	Активатор: вещество	Формула	Цвет свечения [1]	Интенсивность, шкала 1 (2)
1	Углеводороды	Бензол	C_6H_6	Не светит (1)	—
2		Цимол	$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	Голубой (1)	1—2
3		Инден	$C_6H_4{=}C_3H_4$	Желтовато-зеленый (2)	(4)
4		Дифенил	$C_6H_5{\cdot}C_6H_5$	Зеленовато-голубой (1)	2—3
5		Нафталин	$C_{10}H_8$	Зеленый (1, 2)	2 (4)
6		Метилнафталин	$C_{10}H_7{\cdot}CH_3$	Желтовато-зеленый (1)	3
7		Тетралин	$C_{10}H_{12}$	Желтовато-зеленый (1)	1—2
8		Флуорен	$C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_4$	Желтовато-голубой (1, 2)	3 (8)
9		Трифенилметан	$(C_6H_5)_3{\cdot}CH$	Зеленовато-желтый / Голубовато-зеленый (2)	—(7)
10		Антрацен		Не светит (1,2)	—
11		Фенантрен	$C_6H_4CH{=}CHC_6H_4$	Зеленый (1, 2)	3 (7)
12		Пирен	$C_{16}H_{10}$	Не светит (2)	—
13		Хризен	$C_{18}H_{12}$	Зеленый (2)	—(8)
14		Нафтантрацен	$C_{19}H_{11}$	Красный (1)	2
15	Гетероциклы	Хинолин	C_9H_7N	Желтовато-зеленый (2)	(6)
16		Изохинолин	C_9H_7N	Голубовато-зеленый (2)	(6)
17		Карбазол	$C_6H_4NHC_6H_4$	Желтовато-зеленый (2)	(4)
18		Акридин		Зеленый (2)	(4)
19	Фенолы	Фенол	C_6H_5OH	Зеленовато-голубой (1) / Лимонно-желтый (2) / Зеленоватый (2)	1 / (7—8)
20		Крезол	$C_6H_4(CH_3)OH$	Сине-зеленый (1)	1—2
21		Тимол	$CH_3C_6H_3(OH)CH(CH_3)_2$	Зеленоватый (2)	(1—2)
22		Резорцин	m-$C_6H_4(OH)_2$	Зеленовато-синий (1, 2) / Желто-зеленый (1)	2—3
23		Гидрохинон	p-$C_6H_4(OH)_2$	Голубой (1, 2)	3 (6)
24		Пирокатехин	o-$C_6H_4(OH)_2$	Зеленовато-голубой (1)	2—3
25		Гидрохинон-метиловый эфир	p-$C_6H_4(OH)OCH_3$	Голубой (1)	2
26		Гидрохинон-диметиловый эфир	p-$C_6H_4(OCH_3)_2$	Голубой (1)	2
27		Флороглюцин	s-$C_6H_3(OH)_3$	Не светит (2)	—
28		Пирогаллол	ν-$C_6H_3(OH)_3$	Сине-зеленый (1, 2)	1—2
29		α-нафтол	α-$C_{10}H_7OH$	Зеленый (1, 2)	(7) 2-3
30		β-нафтол	β-$C_{10}H_7OH$	Лимонно-желтый (2), (1, 2)	(7)

[1] Цифры в скобках означают ссылки на литературу:
1—Тиде, Рагосс [417], Тиде Вульф [428]; 2—Жиров и др. [107, 110].

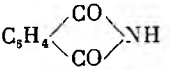
Продолжение табл. 75

№ по пор.	Активатор: класс	Активатор: вещество	Формула	Цвет свечения	Интенсивность, шкала 1 (2)
31	Хиноны, кетоны	Хинон	$C_6H_4O_2$	— (1)	—
32		α-нафтохинон	$C_{10}H_6O_2$	Зеленый (1)	2—3
33		Антрахинон	$C_{14}H_8O_2$	Не светит (2)	—
34		Фенантренхинон	$C_{14}H_8O_2$	Зеленый (1)	3
35		Флуоренон	$C_{13}H_8O_2$	Зелено-синий (1)	1—3
36		Бензил	$C_6H_5COCOC_6H_5$	Голубой (1)	1—2
37		Бензоин	$C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$	» (1)	1—2
38	Карбоновые кислоты	Бензойная кислота	C_6H_5COOH	Голубой (1), желто-зеленый (2)	2 (7)
39		Бензойно-этиловый эфир	$C_6H_5COOC_2H_5$	Голубой (1)	2—3
40		Коричная кислота	$C_6H_5CH=CHCOOH$	Зеленоватый (1,2)	4 (1-2)
41		Гидрокоричная кислота	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	Голубой (1)	2
42		Коричнометиловый эфир	$C_6H_5CH=CHCOOCH_3$	Желто-зеленый (2)	(3)
43		Изофталевая кислота	m-$C_6H_4(COOH)_2$	Голубой (1)	4
44		Терефталевая кислота	p-$C_6H_4(COOH)_2$	Голубой (1) / Лиловый (2)	4 (3)
45		Гомофталевая кислота	o-$C_6H_4(COOH)_2$	Голубой (1)	4
46		Гемимеллитовая кислота	ν-$C_6H_3(COOH)_3$	Голубой (1)	3
47		α-нафтойная кислота	α-$C_{10}H_7COOH$	Желто-зеленый (1)	2
48		β-нафтойная кислота	β-$C_{10}H_7COOH$	» (1)	3
49		Фталоновая кислота	o-$C_6H_4(COOH)COCOOH$	Голубой (1)	4
50		Дифеновая кислота	$(C_6H_4COOH)_2$	» (1)	4
51		Ортотолуиловая кислота	o-$CH_3C_6H_4COOH$	» (1)	4
52		Метатолуиловая кислота	m-$CH_3C_6H_4COOH$	» (1)	4
53		Паратолуиловая кислота	p-$CH_3C_6H_4COOH$	» (1)	4

Продолжение табл. 75

№ по пор.	Активатор: класс	Активатор: вещество	Формула	Цвет свечения	Интенсивность сигнала 1 (2)
54	Оксикислоты	Салициловая кислота	*o*-$C_6H_4(OH)COOH$	Голубой (1) Лиловый (2)	4 (9)
55		Параоксибензойная кислота	*p*-$C_6H_4(OH)COOH$	Голубой (1)	4
56		Салол	*p*-$C_6H_4(OH)COOC_6H_5$	Голубой (2)	(5)
57		β-резорциловая кислота	$C_6H_3(OH)_2COOH$	Голубой (1)	4
58		Галловая кислота	$C_6H_2(OH)_3COOH$	Зеленовато-голубой (2)	(7)
59		α-оксинафтойная кислота	α-$C_{10}H_6(OH)COOH$	Зеленый (1, 2)	4 (11)
60		β-оксинафтойная кислота	β-$C_{10}H_6(OH)COOH$	Желто-зеленый (1, 2)	2 (6)
61	Ангидриды кислот	Нафталевый ангидрид	$C_{10}H_6(CO)_2O$	Желтый (1, 2)	4
62		Фталевый ангидрид	$C_6H_4(CO)_2O$	Сине-фиолетовый (1, 2)	4
63	Сульфокислоты	Бензолсульфокислота	$C_6H_5SO_3H$	Голубой (1)	1
64		Толуолсульфокислота	*p*-$CH_3C_6H_5SO_3H$	Голубой (1) Не светит (2)	1—2
65		Бензолдисульфокислота	*m*-$C_6H_4(SO_3H)_2$	Голубой (1)	1—2
66		α-нафталиносульфокислота	α-$C_{10}H_7SO_3H$	Зеленый (1)	2
67		α-нафтолдисульфокислота	α-$C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$	Зелено-желтый (1)	3
68		Парафенолсульфокислота	*p*-$HOC_6H_4SO_3H$	Не светит (2)	—
69		Метасульфобензойная кислота	*m*-$C_6H_4(COOH)SO_3H$	Голубой (1)	4

Продолжение табл. 75

№ по пор	Активатор: класс	Активатор: вещество	Формула	Цвет свечения	Интенсивность шкала 1 (2)
70	Амины	Анилин	$C_6H_5NH_2$	Голубой (1)	2—3
71		Диметиланилин	$C_6H_5N(CH_3)_2$	Голубой (1)	2—3
72		Дифениламин	$C_6H_5NHC_6H_5$	Не светит (2)	—
73		α-нафтиламин	α-$C_{10}H_7NH_2$	Зеленый (1)	2—3
74		β-нафтиламин	β-$C_{10}H_7NH_2$	» (1)	2—3
75		Антраниловая кислота	o-$C_6H_4(NH_2)COOH$	Голубой (1,2)	2 (4)
76		Парасульфаниловая кислота	p-$C_6H_4(NH_2)SO_3H$	Сине-зеленый (1)	1
77	Прочие	Фенолфталеин	$C_6H_4COOC(C_6H_4OH)_2$	Зеленоватый (2)	(3)
78		Флуоресцеин	$C_6H_4C=[C_6H_3(OH)]O$	Сине-зеленый (1, 2)	(12)
79		Фталимид		Лиловый (2)	(10)
80		Хинин	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	Не светит (2)	—

флуоресцеинового или же равных частей нафталевого с терефталевым или фталевым люминофорами [1].

Сами люминофоры могут быть получены двумя методами — либо обезвоживание борной кислоты производится путем сплавления ее при температуре не выше 160—180° в платиновом тигле, либо в вакууме водоструйного насоса, приблизительно около 100°, в течение 2 час. [2] В этом случае, в отличие от первого метода, люминофоры получаются в легко измельчаемой форме. Но зато этот метод не при всех активаторах дает хорошие результаты, — лучше всего с терефталевой и оксинафтойной кислотами. Подобным же методом можно по данным Тиде и Рагосса получить также борный ангидрид нагреванием при 200° над P_2O_5 в течение 2—4 час. Получение подобным методом чистого B_2O_3 представляется сомнительным.

§ 2. Борный ангидрид

Вполне достоверные данные о свечении борного ангидрида не были известны. Тиде считает, что при активировании H_3BO_3 органическими активаторами свечение происходит лишь в том случае,

[1] Герм. пат. 403130 (1924).

[2] Лучше всего для этого пользоваться сушильным пистолетом Фишера.

если люминофор имеет средний состав между H_3BO_3 B_2O_3, т. е. эмпирически выражаемый формулой $mH_3BO_3 \cdot nB_2O_3$, где $n > m$.

Крайние члены H_3BO_3 и B_2O_3 самостоятельно светиться не могут. Это утверждение Тиде кажется тем более справедливым по отношению к B_2O_3, что действительно при температурах, необходимых для его получения (обычно — красное каление), безусловно органические активаторы должны разлагаться и давать элементарный углерод, который, как и вещества алифатического ряда, неспособен давать свечение в борных люминофорах. Однако имеется ряд фактов, свидетельствующих об обратном. Так, еще Дюма в 1826 г. указывал, что им был получен при прокаливании борный ангидрид, довольно интенсивно светящийся в темноте. Имеется указание о том, что Никольс и Уильбер испытывали возбуждение B_2O_3 пламенем.

Т. Е. Гетьман, работавшей под руководством автора этой книги, при очистке борной кислоты для борных люминофоров путем перевода ее в B_2O_3, было подмечено упорно остававшееся свечение для некоторых образцов борного ангидрида. Это свидетельствует о том, что имеется значительная вероятность получения светящегося B_2O_3, но природа такой активирующей примеси была неизвестна. Можно было предполагать, что активатором должно быть вещество, стойкое по отношению к высокой температуре, так как оно выдерживает красное каление при получении B_2O_3. Кроме того, концентрация активатора должна быть гораздо ниже, чем, например, для H_3BO_3, так как свечение замечается у препаратов, которые подвергались тщательной очистке. Наконец, активаторами, повидимому, не могут служить металлы, особенно тяжелые. Активация, если она возможна, вызывается не тяжелыми металлами и не молекулами органических соединений, а продуктами разрушения последних, т. е. скорее всего элементарным углеродом.

С целью проверки вышеуказанных заключений Жировым [24] поставлены были соответствующие опыты, полностью подтвердившие основные предпосылки. Активатором был выбран элементарный углерод, вводившийся в виде раствора сахарозы, так как сахароза, являясь веществом алифатического ряда, неспособна активировать борную кислоту и, кроме того, при прокаливании в инертной среде она дает элементарный углерод в дисперсном, а вначале даже в коллоидальном состоянии, что облегчает его вхождение в центры фосфоресценции. Цвет свечения зеленый, весьма близок к белому, особенно яркий в первую секунду. Уменьшение концентрации сдвигает цвет свечения в сторону длинных волн и еще больше приближает его к белому.

Во многих отношениях люминофоры с B_2O_3 приближаются к борнокислотным люминофорам. Так, в отношении к нагреву они затухают при небольшом повышении температуры, причем уже при незначительном повышении ее относительно комнатной, цвет свечения несколько меняется, приобретая голубоватые оттенки [111].

Органосульфатные люминофоры. В самое последнее время группа витроидальных люминофоров типа борной кислоты была значительно расширена исследованиями Травничека,

Тиде и Хомзе. Первым были получены стекловидные сплавы многих полуобезвоженных сульфатов, активированных органическими активаторами, подобно борной кислоте. Фосфоресценция получалась с сульфатами Be, Zr, Th, Al. Сплавление производилось при $t° = 130—140°$ до частичного обезвоживания и застывания в стекло или твердую пену.

В качестве активаторов при органосульфатных люминофорах Травничеком были применены флуоресцеин, терефталевая кислота, фталевый ангидрид, родамин, эксулин, фенантрен (табл. 76).

Таблица 76

Свечение органосульфатных люминофоров по Травничеку

№ по пор.	Активатор	Цвет свечения	Длительность	Возбуждение
1	Флуоресцеин	При малых концентрациях зелено-синий, при больших—темно-желтый	При +20° 30 сек., при —191° до 1 мин.	Дневной свет, ртутная кварцевая лампа
2	Терефталевая кислота	Индиго-синий	Меньше 1 мин.	Ртутная кварцевая лампа
3	Фталевый ангидрид	Беловато-голубой	—	То же
4	Родамин	Сине-зеленый	—	Дневной свет, ртутная кварцевая лампа
5	Эксулин	Зеленый	При +20° 20 сек.	То же
6	Фенантрен	»	При +20° 40 сек.	Дневной свет (слабое), ртутная кварцевая лампа

Оптимум активации наступает для флуоресцеина при отношении 0,003 : 1 $Al_2(SO_4)_3$ (безводного), но свечение имеет место еще и при отношении 10^{-6} : 1 $Al_2(SO_4)_3$. Свечение состоит из пяти полос и сильно зависит от концентрации активатора и температуры (рис. 228).

Органосульфатные люминофоры (с флуоресцеином) своеобразны по своему отношению к растиранию: при этом наблюдается не только спадение интенсивности, но и появление более голубоватого тона свечения, особенно при увеличении концентрации флуоресцеина. Эффект этот не тождественен с обычным гасящим трибоэффектом, так как уничтожается, например, при смачивании ацетоном.

Кроме того, Травничек исследовал влияние различных вторичных растворителей. Так, например, возможно введение ацетата алюминия с оптимумом, отвечающим формуле $3Al_2(SO_4)_3 \cdot Al_2O_3$

(последний из расчета на ацетат). Из других вторичных растворителей были испытаны сульфаты K, Na, Li, NH_4 (рис. 229), которые несколько повышали интенсивность без изменения цвета. Сульфаты Mg, Zn, Cd, Sn инертны, H_2SO_4, H_2SeO_4, H_2TeO_4 и сульфаты таллия и ртути действуют угнетающе, особенно последний, который, кроме того, делает свечение более желтоватым. $ZnCl_2$ увеличивает интенсивность и снижает длительность, делая свечение более желтоватым, особенно при терефталевой кислоте. Хлориды и особенно бромиды вообще снижают интенсивность. Сульфаты Be, Zr, Th изменяют цвет свечения и могут служить самостоятельными первичными растворителями. $BeSO_4$, активированный флуоресцеином, при —180° дает оранжево-красное свечение, алюминий — желтое. Селенаты светят хуже, теллураты не светят совершенно.

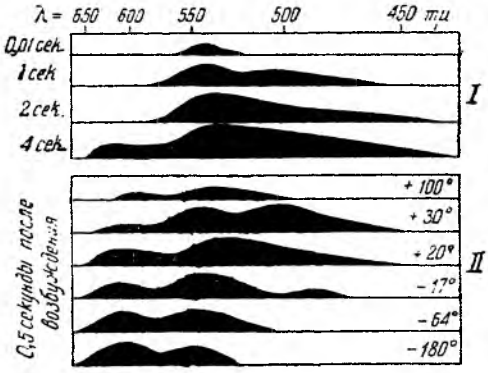


Рис. 228. Спектры органосульфатных люминофоров по Травничеку:

I — изменение спектра излучения при затуханиях, *II* — изменение спектра излучения в зависимости от температуры.

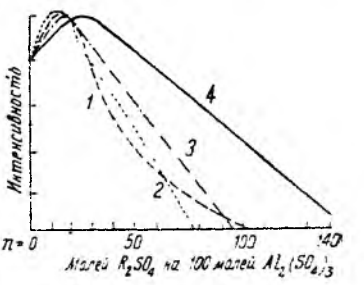


Рис. 229. Влияние вторичных растворителей на свечение флуоресцеина в сульфате алюминия по Травничеку:

1 — Li_2SO_4, *2* — K_2SO_4, *3* — $NaSO_4$, *4* — $(NH_4)_2SO_4$.

Для получения органосульфатных люминофоров необходимо по Травничеку наличие некоторого количества воды в люминофоре. Безводные сульфаты не светят при активации органическими активаторами [94].

Борные и сульфатные люминофоры $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в последнее время изучались также В. Л. Левшиным и Л. А. Винокуровым [94]. Обезвоживание производилось при +135° с активацией флуоресцеином, эозином, эритрозином, эскулином и нафталевой кислотой. Авторы пришли к следующим выводам, какие применимы и к одновременно изучавшимся ими борным люминофорам:

1. Закон затухания строго экспоненциальный. Этот вывод отличается от данных Томашека, нашедшего для системы H_3BO_3-фенантрен сложный закон затухания, выражаемый суммой четырех экспоненциальных функций.

2. При большом увеличении концентрации активатора наступает уменьшение и интенсивности и длительности свечения, сопровождающееся сдвигом свечения в сторону длинных волн, что ранее

было найдено раньше для системы H_3BO_3 — флуоресцеин и автором этой книги.

3. Параллельно фосфоресценции наблюдается также и флуоресценция. Люминофоры по своим характеристикам особенно близки к сахар-люминофорам.

§ 3. Органофосфатные люминофоры

Тиде и Хомзе [413] изучена была фосфоресценция гидроксилапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Эти исследования были вызваны наблюдениями над известным фактом люминесценции зубов в ультрафиолетовом свете. Зубы дают свечение голубовато-белого цвета, не очень интенсивное, продолжающееся несколько секунд в зависимости от интенсивности возбуждающего света.

Гидроксилапатит изготовлялся по методу Шлееде [1] растворением $Ca_3(PO_4)_2$ в слабой HCl с последующим осаждением избытком NH_4OH. Осадок подвергался 36-часовому гидролизу на водяной бане и затем активировался, после чего прокаливался не свыше 430°. Активация производилась различными белковыми веществами, причем наилучшие результаты дали гликоколь, тирозин, гиппуровая кислота, лейцин, желатин, коллаген в 0,1%-ных растворах KOH. Возбуждающее излучение имеет максимумы $d_1 = 270$ mμ, $d_2 = 250$ mμ, $d_3 = 230$ mμ, спектр излучения 700—400 mμ с максимумом 560—460 mμ.

Дальнейшие исследования производились над кальциевым фосфатом $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, который, будучи активирован, по отщеплении воды дает белую, тяжелую, пузырчатую массу, необычайно ярко светящуюся по охлаждении. При нагревании гидрата до 100° уже теряется вода, но максимальная люминесценция наблюдается при 250°. Дальнейшее обезвоживание ухудшает процесс. Очевидно, получается смесь мета- и пирофосфата $mCa(PO_3)_2 \cdot nP_2O_5$, т. е. система почти аналогичная борным люминофорам.

Поскольку температура получения лежит почти на 100° выше, чем для борных люминофоров, не все активаторы могут оказывать соответствующее действие. Наиболее интенсивные препараты получаются с флуоресцеином и терефталевой кислотой в концентрациях $^1/_{500} — {}^1/_{10000}$ по отношению к растворителю. Люминофор с терефталевой кислотой светит только от коротковолнового возбуждения ярким голубым светом. Свечение спадает через несколько секунд и продолжается около 1 мин. Флуоресцеин хорошо возбуждается и от видимого света и светит очень ярким зелено-синим светом. При охлаждении жидким воздухом свечение делается чисто желтым. α-оксинафтойная кислота дает плохой эффект, салициловая кислота, антрацен и фенантренхинон не действуют совершенно. Бензолтрикарбоновая и бензолтетракарбоновая кислоты дают хорошие результаты. Люминофоры не обладают гасящим трибоэффектом и, так же как и H_3BO_3,

[1] A. Schleede, W. Schmidt, H. Kindt, Z. Elektroch. 38, 633, (1932).

не возбуждаются ни катодными, ни рентгеновскими, ни лучами радия. На воздухе тоже медленно притягивают влагу.

Хомзе [166] продолжил исследования над органофосфатными люминофорами на основе солей — $Be(H_2PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $Sr(H_2PO_4)_2$, $Ba(H_2PO_4)_2$ и мета- и пирофосфатных кислот. $Be(H_2PO_4)_2$ была получена [1] из $Be(OH)_2 + H_3PO_4$. Вещество плохо кристаллизуется и гигроскопично, его необходимо сохранять над H_2SO_4.

$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ получается аналогичным путем [2]. $Sr(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ получают вливанием фосфорнокислого раствора $SrCl_2$ в алкоголь [3]. $Ba(H_2PO_4)_2$ получают из $BaCl_2$ осаждением Na_2HPO_4 и растворением осадка в H_3PO_4 с последующей кристаллизацией.

Активаторы вводились в концентрациях 1 : 3000, 1 : 1000, 1 : 500, 1 : 100. Люминофоры готовились обезвоживанием при 240° на воздушной бане, в стекле или фарфоре. Люминофоры хорошо возбуждаются ультрафиолетом, не имеют гасящего трибоэффекта, не светят от рентгеновских и катодных лучей. При слабом нагревании способность к фосфоресценции теряется. Наиболее ярко свечение у следующих препаратов:

$Be(H_2PO_4)_2$	уранин — свечение зеленое,
$Mg(H_2PO_4)_2$	уранин — свечение зеленое,
$Be(H_2PO_4)_2$	терефталевая кислота — свечение голубое,
$Mg(H_2PO_4)_2$	терефталевая кислота — свечение голубое,
$Be(H_2PO_4)_2$	дигидроколлидинкарбон-диэтилэфир — свечение голубое,
$Mg(H_2PO_4)_2$	дигидроколлидинкарбон-диэтилэфир — свечение голубое.

Стронций и барий дают меньшую интенсивность, антрацен и акридин не светят. Плохо светят α-оксинафтойная кислота, фенантрен, салициловая кислота. При смешении уранина с терефталевой кислотой получается очень яркое и довольно длительное свечение. Наиболее яркое свечение отвечает формуле кислых пирофосфатов $MeH_2P_2O_7$, почему люминофоры могут быть получаемы из $RO + H_4P_2O_7$. Пирофосфаты Na и K тоже дают слабые органолюминофоры. Метафосфорная кислота дает яркое свечение с уранином и терефталевой кислотой. Пирокислота — только при температуре жидкого воздуха. Рентгенограммы подтвердили стекловидное состояние люминофоров.

Глассер и Фонда [210] недавно опубликовали коротенькую заметку об органолюминофорах апатитового типа, у которых они предполагают наличие в апатитовой группировке органического остатка. В качестве последнего ими вводились кальциевые соли молочной, янтарной и особенно винной кислот. Оптимум флуоресценции получался при совместном осаждении кальциевых солей смесью фосфата и тартрата натрия, с содержанием последнего в растворе около 11 моль-процентов. Флуоресценция возбуждается от ультрафиолета и вообще наблюдается при введении около 1% органических веществ.

---

[1] B. Bleyer, Müller, Z. an. Ch. 79, 263 (1913).
[2] J. Stoklasa, Z. an. Ch., 1, 307 (1892).
[3] A. Benrath, J. pr. Ch. (2) 71, 238 (1905).

Для получения люминофоров необходимо прокаливание при 400°, при 600° или выше флуоресценция исчезает вследствие разрушения органического вещества. Авторы указывают, что температура 400° эффективна лишь при прокаливании в присутствии кислорода (воздуха).

Для получения органофосфатных люминофоров согласно последнему патенту [1] рекомендуется частично дегидратированный $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ прокаливать при 250° с органическими веществами — терефталевой, фталевой и бензолтетракарбоновой кислотами и флуоресцеином.

§ 4. Прочие витроидальные органолюминофоры

Витроидальные органолюминофоры получаются на основе органического растворителя. Действительно известно большое число люминофоров, особенно с флуоресцеином как активатором, получающихся из различных сплавленных, застывших или коллоидных веществ. Более или менее изученными растворителями служат:

а) для органолюминофоров обезвоживания и плавления: кислоты (лимонная, винная и т. п.)—углеводы (сахар) и др.;

б) для органолюминофоров замерзания—алкоголи и др.;

в) для органолюминофоров гидратации — белки, желатина и др.

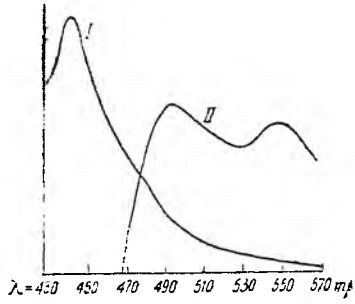


Рис. 230. Спектры флуоресценции и фосфоресценции эскулина в сахаре по Вавилову и Левшину.

I — флуоресценция; *II* — фосфоресценция.

Так, Батша [145], сплавляя винную кислоту с флуоресцеином (1 : 5000) при 170°, или же лимонную при—155°, получил люминофоры, светящиеся желто-зеленым светом. С винной кислотой свечение происходит при +10 —12°, с лимонной при —12°. Сахарный люминофор, активированный родулином, ярко светит и при обычной температуре, как это проверил Голуб [97]. Эскулин дает яркоголубое свечение для мгновенного процесса, в то время как фосфоресценция—зеленая. Свечение длительное, несколько минут (рис. 230).

Сахар-люминофоры были найдены С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным [466] и активируются многими органическими веществами, особенно — красителями. Активация порядка 1 : 20 000. Люминофоры изготовляются следующим образом:

(№ 349). Сахароза растворяется в равном или несколько меньшем количестве воды и активируется красителем порядка 0,0002 : 1—2 сахара. Упаривают постепенно воду, доводя осторожно температуру до 145°, причем получается сахарный леденец. Его для более быст-

[1] Герм. пат. 652609 (1938).

рого охлаждения выливают на металлическую плиту. Более высокие температуры вызывают обугливание, а при более низких препараты слабо светят. Быстрое охлаждение необходимо. Люминофоры существуют несколько дней, после чего наступает процесс кристаллизации, сопровождающийся уничтожением свечения. Этот момент можно несколько оттянуть, добавляя к раствору при изготовлении немного уксусной кислоты. Пыль способствует ускорению кристаллизации. Активаторами, помимо флуоресцирующих красителей, могут служить и иные, например аурамин. Очень яркое свечение дает родулин — оранж NO (рис. 231—232). Свечение порядка нескольких секунд (до полминуты). Люминофоры имеют три процесса — один мгновенный и два длительных, один из которых малой длительности, порядка 1 сек. Сахар-люминофоры являются наиболее яркими представителями этого класса органолюминофоров.

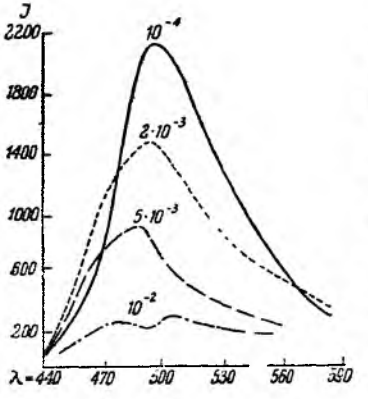


Рис. 231. Спектры сахар-флуоресцеин в зависимости от концентрации активатора по Левшину.

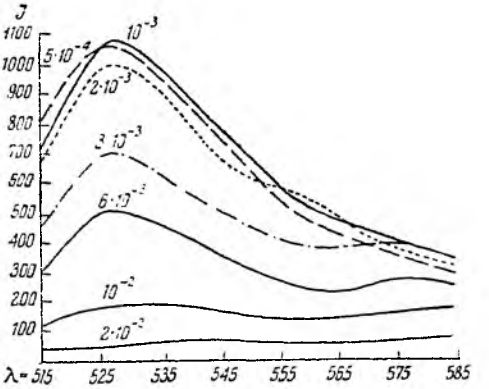


Рис. 232. Спектры сахар-родулин-оранж в зависимости от концентрации активатора по Левшину.

Желатин-люминофоры получаются прибавлением к 5%-ному раствору желатины нескольких капель водного раствора красителя. Жидкость фильтруется и выливается на чистую стеклянную пластину, предварительно покрытую тонким слоем коллодия, после чего сушится и снимается со стекла [383, 476].

У желатин-люминофоров длительность свечения обычно незначительна, порядка $^1/_{100}$ сек. Лишь акридинхлоргидрат и хининсульфат дают свечение порядка нескольких секунд. Активаторами могут служить многие красители: метилвиолет (яркокрасный), фуксин (красный), ауранция (желтый), аурамин (зеленый).

Для алкоголей, люминофоров замерзания, хорошими активаторами являются ароматические производные. Оптимум лежит обычно при 0,05 моль-процента. Усиливают свечение группы H, COOH, CH_3, NO_2. Последним (нитрогруппой) алкоголи отличаются от борных люминофоров. Зато галоид в обоих случаях ухудшает и даже

уничтожает свечение. Вместо алкоголя можно брать ксилол, толуол, пиридин, хлорбензол, глицерин.

Сдвиг в сторону длинных волн идет в последовательности (NO_2, NO_2) > (NO_2, CH_3) > (OH, OH) > (OH, CH_3) > (NH_2COOH) > > (NH_2, CH_3) > (CH_3, CH_3).

Наиболее яркое свечение дают паратолуидин (яркофиолетовое) и паранитранилин (золотисто-желтое). Влияние орто-, мета- и параположений, незначительное при (CH_3, CH_3), (CH_3, OH) (NO_2, NO_2), (CH_3, NH_2), выявляется при диоксифенолах и амидобензойных кислотах, где сдвиг в сторону длинных волн идет в порядке $m > p > o$. Лучше всего светят парапроизводные. Свечение алкоголей не наблюдается выше —145°. Полосы длительного процесса состоят из многочисленных узких частей при долгом возбуждении и континуума—при очень кратковременном.

Вообще эти органолюминофоры характеризуются тем, что спектр люминесценции для люминофоров гидратации в основном определяется активатором — органической молекулой, для замерзания же также сильно зависит и от природы растворителя. При переходе от флуоресценции к фосфоресценции максимум излучения обычно передвигается [66] в сторону длинных волн (табл. 77).

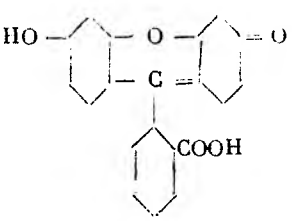
Таблица 77

Изменение максимумов полос люминесценции органолюминофоров при переходе от флуоресценции к фосфоресценции по Прингсгейму

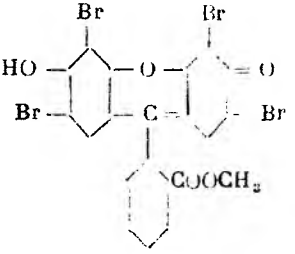
Активатор		Максимумы полос люминесценции		
		Флуоресценция при + 20°, mμ	Фосфоресценция при + 20°, mμ	Фосфоресценция при —180°, mμ
Эскулин	α	443	—	—
	β	490	—	—
	γ	—	540	540
	δ	—	600	600
Родамин	α	536	536	—
	β	—	580	590
	γ	—	—	650
Эритрозин	α	504	—	—
	β	540	—	—
	γ	580	580	—
	δ	—	640	640
Флуоресцеин	α	527	527	—
	β	570	—	—
	γ	—	—	640
Эозин	α	578	578	—
	β	—	—	650

В последнее время люминофоры этой группы начинают приобретать некоторое практическое значение для люминесценции ламп (особенно ртутных повышенного давления), у которых ими покрывается наружная поверхность, вследствие чего исправляется цветность свечения. Эти люминофоры изготовляются введением флуоресцирующих красителей в пленкообразующие вещества и пластмассы разнообразного состава, но обладающие прозрачностью (целлулоид и аналогичные). Обычно для этой цели применяют фталеиновые и акридиновые красители, растворимые в спирту (см. стр. 426).

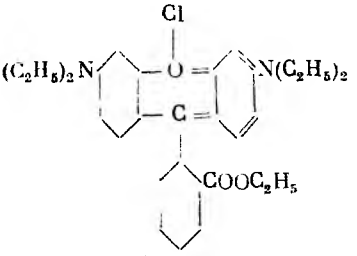
флуоресцеин



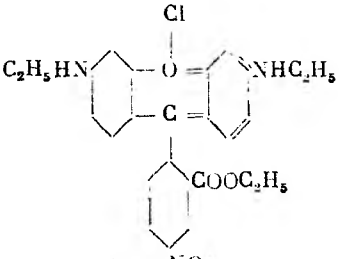
метилэозин



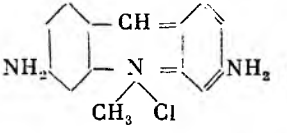
родамин B



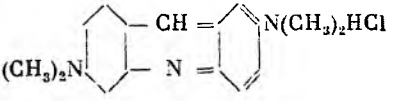
родамин 6G



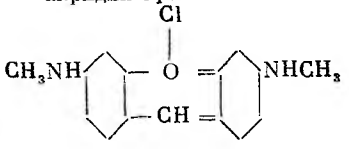
трипафлавин



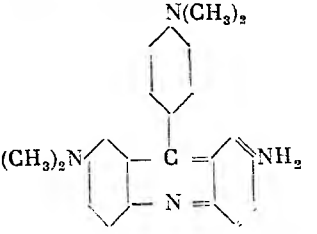
акридинораж NO
(родулинораж NO)



акридин красный



реонин A.



В последнее время Фонда взял патент на применение щелочных солей хлористоводородного родамина [1].

[1] См. также амер. пат. 2149992, 214993, 2177701 (1939), канад. пат. 378651 (1939).

Глава XIX

АДСОРБЦИОННЫЕ ОРГАНОЛЮМИНОФОРЫ

Каутский с сотрудниками [255], Прингсгейм и Фогель [27, 333] обнаружили люминесценцию ряда органических веществ, адсорбированных на силикагеле, $Al(OH)_3$, белках, целлюлозе и др. К числу таких веществ принадлежат многие красители — флуоресцеин, трипафлавин, изохинолин-рот. Они при адсорбции на силикагеле дают сильно флуоресцирующие люминофоры, которые с понижением температуры ярко и довольно длительно светят. Однако эти люминофоры очень чувствительны к кислороду и достаточно парциального давления его хотя бы 0,001 *мм*, чтобы прекратить люминесценцию.

Хомзе [167] получил ряд адсорбционных люминофоров, взяв в качестве адсорбента борную кислоту. Для этого борная кислота обезвоживается в сушильном пистолете над P_2O_5 в вакууме водоструйного насоса 1 час при 90—190°. Еще горячее вещество быстро растирают в тонкий порошок и хранят в эксикаторе над P_2O_5. Для получения люминофоров порошок смачивают раствором активатора, взбалтывают и отсасывают досуха без доступа воздуха. Для борных адсорбционных люминофоров достаточно 10—40 *мм* O_2 для уничтожения свечения. Свойства и рецептура приводятся в табл. 78 и 79.

Таблица 78

Свойства борных адсорбционных органолюминофоров по Хомзе

Активатор	№ 350 Трипафлавин	№ 351 Уранин (Флуоресцеин-Na)		№ 352 Фенантрен	№ 353 α-оксинафтойная кислота
Содержание активатора, *мг*/10 *мл*	1,1	1,5	14,6	3,0	7,4
Навеска H_3BO_3	0,5	0,5	0,5	0,3	0,5
Количество раствора активатора, *мл*	2	4	2	1	2
Свечение	Зеленое	Сине-зеленое	Зеленое	Зеленое	Зеленое
Предельное давление O_2, *мм*	11	9—10	10—11	14—36	17—19

К числу адсорбционных люминофоров следует также отнести любопытные люминофоры, полученные Вейлем [473]. Если на гидроокись алюминия или целлюлозу нанести незначительное количество кадмиевых солей и затем обработать их сероводородом для получения CdS, то полученные препараты флуоресцируют. С увеличением концентрации CdS флуоресценция сдвигается от желтой к красной и затем исчезает.

Очень любопытным и совершенно своеобразным люминесцирующим веществом, соединяющим в себе разные виды люминесценции, являются силоксен и его производные. Каутский и Цохер заметили, что при окислении силоксена появляется весьма яркая хемилюминесценция. Далее, при возбуждении ультрафиолетовым светом наблюдается и фосфоресценция, достигающая максимума при

температуре жидкого воздуха. Наконец, силоксены обладают като-до- и триболюминесценцией, а также дают сильное свечение при вынимании из жидкого воздуха [1] и способны с красителями (например родамином) давать яркие адсорбционные люминофоры.

Своеобразные адсорбционные флуорофоры получаются [2] при нанесении флуоресцирующих красителей (хлорофилл, флуоресцеин, трипафлавин) на окись алюминия, окись кремния или молочный сахар.

Таблица 79

Свойства силикагельных адсорбционных органолюминофоров по Каутскому и Фогельсу

Активатор	Флуоресценция	Фосфоресценция			Гашение кислородом
		20°	— 78°	— 190°	
Трипафлавин	Желто-зеленая сильная	Желто-зеленая сильная, 5—6 сек.	Оранжево-желтая	Яркая оранжевая, 15—20 сек.	Сильное
Уранин	Желто-зеленая сильная	Желто-зеленая сильная, 5—10 сек.	—	Оранжево-желтая	Нет
Эозин	Средняя	Нет	—	—	Очень слабое
Эритрозин	Слабая	Нет	—	—	Очень слабое
Пиронин	Слабая	Слабая, меньше 1 сек.	—	—	Слабое
Реонин А нейтр. изг. при 115°	Сине-зеленая сильная	Сине-зеленая сильная	—	Оранжевая	Сильное
Акридин оранж NO (Эйхризин 3R)	Желто-зеленая сильная	Желто-зеленая	Желтее	Яркая оранжевая	Сильное
Акридин красный	Оранжево-желтый	Нет	Нет	Слабая	»
Родамин *B*	Сильная	Нет	—	—	Очень слабое
Родамин *S*	»	»	—	—	То же
Родамин 69	Желтая сильная	Нет	—	Нет	» »
Родулин желтый	Сильная	Сильная	—	—	Сильное
Изохинолин красный	Сильная	Сильная, меньше 1 сек.	—	—	Слабое
Сафранин	Слабая	Нет			Очень сильное

[1] Желающих более подробно ознакомиться с любопытными свойствами силоксенов отсылаю к обзору в книге Б. Н. Долгова «Химия кремнеорганических соединений», ГХТИ, 1933, стр. 146—158, а по адсорбционным люминофорам с силикагелем — к монографии Фогельса [27].

[2] Герм. пат. 675668 (1939).

Глава XX

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРГАНОЛЮМИНОФОРЫ

Очень многие органические вещества люминесцируют сами по себе под действием ультрафиолетовых лучей, особенно при низких температурах. При обычной температуре наиболее ярко люминесцируют циклические соединения. Наиболее сильная люминесценция замечается у следующих веществ:

Антрацен	голубая (для чистого препарата)
Фенантрен	сине-зеленая
Ретен	фиолетовая
Флуорен	фиолетовая
Гидрохинон	фиолетовая
β-нафтол	фиолетовая
Салициловая кислота	голубая, фиолетовая (λ_{max} =464 mμ)
Салицилат натрия	фиолетовая (λ_{max} =458 mμ).

Вступление цинка в молекулу обусловливает сильное повышение флуоресценции. Так, например, оксихинолинсульфонат цинка флуоресцирует яркожелтым светом почти такой же интенсивности, как, например, уранил-нитрат; салицилат цинка также светит ярче натриевой соли.

§ 1. Салициловая кислота, ацетофенон, парафин

Пятницкий [128] довольно подробно изучил закон затухания фосфоресценции салициловой кислоты, ацетофенона и парафина при температуре жидкого воздуха. Возбуждение производилось при помощи 300-ваттной лампы на расстоянии 12 *см* в течение 2 сек. Оказалось, что затухание для ацетофенона и салициловой кислоты происходит по экспоненциальному закону, причем $\tau = 0{,}9$ сек., $\alpha = 1{,}1 \pm 0{,}04$ (салициловая кислота) и $\tau = 1{,}7$ сек., $\alpha = 0{,}6$ (ацетофенон). Яркость, интенсивность и светосумма увеличиваются с охлаждением. Время высвечивания 99% световой суммы 5—6 сек. Свечение салициловой кислоты — голубое, ацетофенона и парафина — зеленое. Затухание для парафина подчиняется вначале гиперболическому, а затем экспоненциальному закону ($\alpha = 0{,}3$ сек.$^{-1}$).

§ 2. Борная кислота,

Следует отдельно рассмотреть метод получения фосфоресцирующей борной кислоты в кристаллическом состоянии путем кристаллизации из растворов. С терефталевой кислотой получаются синие люминофоры, если взять ее горячий, насыщенный, водный раствор и охладить после добавления борной кислоты. Резорциловая же кислота дает люминофоры лишь при быстром охлаждении, в то время как для терефталевой быстрота охлаждения не играет роли. Вместо воды можно в качестве растворителя брать также и ацетон, но он ведет себя несколько отлично.

Кристаллические органолюминофоры могут быть также получены из очень многих веществ, например, бензойной, винной, малеиновой и фталевой кислот при активации красителями, особенно

флуоресцирующими. Получаются эти люминофоры тоже кристаллизацией насыщенных растворов с нарушением кристаллизации быстрым охлаждением, слабой промывкой кристаллов и последующим, где возможно, плавлением с быстрым охлаждением.

Число и растворителей и активаторов необычайно велико. Во многих случаях универсальными активаторами могут служить флуоресцеин, родулин-оранж, эозин, эскулин, родамин [12].

§ 3. Цемент-люминофоры

Травничеком [442] была открыта новая группа люминофоров, занимающая промежуточное место между настоящими органолюминофорами типа борной кислоты и кристаллолюминофорами. Растворителями в этой группе являются основные соли окислов Mg, Ca, Zn, Be-галогениды, сульфаты, нитраты, фосфаты, формиаты и др. Эти основные соли получаются смешением тонко измельченных порошков вышеуказанных окислов с концентрированными растворами соответствующих солей. При этом образуются цементоподобные вещества — цемент Сореля $MgO + MgCl_2$ и др. Для ускорения процесса схватывания вещество подвергается нагреванию.

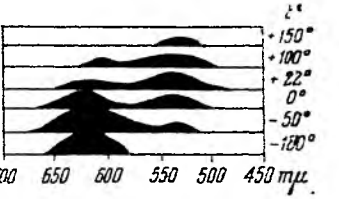


Рис. 233. Спектр MgOCl-флуоресцеин в зависимости от температуры по Травничеку.

Количества воды или спирта, вводимых для схватывания, влияют на качество люминофоров, активируемых такими же органическими веществами, как и витроидальные органолюминофоры. Для лучших результатов количество воды должно быть таково, чтобы вещество приняло тестообразную консистенцию и могло быть хорошо размешано. Схватывание происходит при медленном нагревании на воздушной бане. Наилучшее свечение дает MgOCl.

Активация флуоресцеином (рис. 233). Люминофоры хорошо возбуждаются дневным светом и имеют область возбуждения $d_1 = 466$ mμ. MgOCl-флуоресцеин получается (№ **354**) смешением в агатовой ступке 1,0 *г* MgO + 0,5 *мл* $MgCl_2$ ($MgCl_2$ 0,129) + + 0,04 *мг* уранина в 0,2 *мл* воды. Медленно нагревают до 160°. Дает две полосы — желто-зеленую, широкую $\alpha\lambda_{max} = 527$ mμ, имеющую при $t°_{орт} = 22°$ длительность в 20 сек., и вторую — оранжевую $\gamma\lambda_{max} = 610$—$620$ mμ; при $t°_{орт} = -70°$ 40 сек., верхнее мгновенное состояние 160°. От ультрафиолета возбуждается третья полоса β с $\lambda = 495$—470 mμ. Избыток $MgCl_2$ ухудшает люминесценцию. Замена $MgCl_2$ на $ZnBr_2$ и $MgBr_2$ ухудшает длительность. Аналогично MgO действуют BeO, CaO, SrO, BaO, La_2O_3.

Активация эскулином. Люминофор MgOCl-эскулин хорошо возбуждается от дневного света и имеет желто-зеленое свечение $d_1 = 396$ mμ и $\lambda = 460$—640 mμ с $\lambda_{max} = 530$ mμ. Получается (№ **355**) смешением 1,0 *г* MgO + (0,129 *г* $MgCl_2$ в 0,7 *мл* воды) + 0,2 *мг* эскулина. Нагревать медленно до 122°. Длительность 21 сек.

Активация терефталевой кислотой. Люминофор MgOCl-терефталевая кислота хорошо возбуждается ртутной лампой и имеет $\lambda = 400—650$ mμ, $\lambda_{max} = 490—500$ mμ. Длительность 40 сек.

Активация карбазолом (рис. 234). Карбазол дает ряд очень ярких люминофоров, обычно имеющих две полосы: первую $\alpha\lambda_1 = 420—700$ mμ ($\lambda_{max} = 490$ mμ) и вторую $\beta\lambda_2 = 428—440$ mμ. Они светят голубым светом. MgOCl - карбазол получается (№ 356) смешением 1,0 *г* MgO + +(0,129 *г* $MgCl_2$ + 0,5 *мл* H_2O)+ + (0,13 *мг* карбазол + 0,25 *мл* 96%-ного спирта). 30 мин. до 150°, затухание 2 часа, при 100° 20 мин. MgOBr-карбазол получается (№ 357) смешением 1,0 *г* MgO + + (0,25 *г* $MgBr_2$ + 0,5 *мл* H_2O)+ + (0,135 *мг* карбазола + 0,25 96%-ного спирта). Нагревать до 157°. Длительность свечения 20 сек.

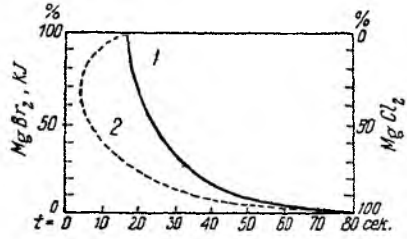


Рис. 234. Зависимость длительности свечения цементных люминофоров от соотношения компонентов по Травничеку:

1 — MgOBr (карбазол), *2* — MgOCl (карбазол).

MgO · KJ-карбазол — плохой люминофор, длительность 20 сек. ZnOCl-карбазол тоже плох, длительность 6 сек. CaO · LiCl-карбазол дает светлоголубое свечение, хорош для дневного света, длительность 18 сек.

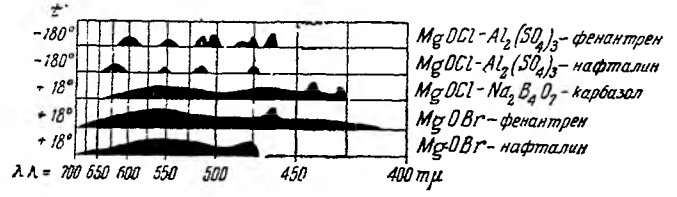


Рис. 235. Спектры цементлюминофоров по Травничеку.

Активация фенантреном (рис. 235). Фенантрен дает яблочно-зеленое свечение. MgOCl-фенантрен получается (№ 358) смешением 1,0 *г* MgO + (0,179 *г* $MgCl_2$ + 0,5 *мл* H_2O) + (0,2 *мг* фенантрена + 0,5 воды). Нагревать до 152°. Хорошо возбуждается от дневного света, еще лучше от ртутной лампы. Длительность 40 сек. Имеет две полосы— первую β с $\lambda = 468 — 477$ mμ и вторую α с $\lambda = 506$, 517 mμ. Светится ярко при нагревании. MgOBr-фенантрен имеет длительность 15 сек. и полосы $\lambda\lambda = 700—420$, 468 mμ.

Активация нафталином (рис. 235). Дает люминофоры только с MgOCl и MgOBr с желтым свечением и полосами: γ, $\lambda = 600—650$, mμ, α, β = 556, 525, 477 mμ. Для MgO·Br-нафталина только β с $\lambda = 477$ mμ. и длительность 9—10 сек. У MgOCl-нафталина длительность 16 сек.

Кроме того, яркие люминофоры дают с MgOCl фенилцинхониндиметиловый эфир, светящийся от ртутной лампы ярким золотисто-желтым светом, и диметиламинофенилдиметилпиразолон — беловато-голубой. Также хорошие результаты получаются с антраценом, гидрохиноном и красной магдалой. Люминофоры обладают гасящим фотоэффектом — окрашиваются в голубой цвет, пропадающий в темноте (фототропия). Полосы от ртутной лампы узкие, от дневного света — широкие.

§ 4. Органокарбонатные люминофоры

Недавно Хомзе и Лютценбергер [168] нашли еще новую группу органолюминофоров на основе неорганических растворителей. В качестве последних были испытаны карбонаты кальция, стронция и бария. Наилучшие результаты были получены с $CaCO_3$. $SrCO_3$ дал почти тождественные люминофоры, но с $BaCO_3$ были получены люминофоры лишь со слабой фосфоресценцией.

Получение производилось следующим образом. 3 *г* $Ca(NO_3)_2$, очищенного от органических примесей (что может быть достигнуто кристаллизацией из азотной кислоты в присутствии перекиси водорода, стр. 101), растворялись в 15 *мл* воды и карбонат осаждался 20%-ным раствором карбоната аммония ч. д. а., после чего промывался небольшим количеством воды. Перед осаждением в один из растворов вводился органический активатор. Наилучшие результаты получились с гликоколем, лейцином, тирозином, мочевой и гиппуровой кислотами в количестве 0,5—0,1% насыщенного раствора. Значительно хуже α-аланин, не действенны сахароза, салициловая и α-оксинафтойная кислоты, флуоресцеин. Исключительно сильно активирует терефталевая кислота при 0,5—0,01% (растворена в карбонате аммония). В этом случае наблюдается очень яркое, чисто голубое свечение. Для получения люминофора необходимо прокаливание при $t° \approx 370—430°$. При более низких температурах ($t° \approx 200 — 300°$) фосфоресценция незначительна, при более высоких исчезает ($t° \approx 620—750°$). Наряду с фосфоресценцией имеется и флуоресценция, увеличивающаяся с температурой прокаливания, переходя с белого через голубоватое в желтоватое свечение. Цвет фосфоресценции в этом случае меняется от сине-зеленого до зеленого (при оптимуме прокаливания), а далее опять делается сине-зеленым. Длительность ее порядка 20 сек. Длительность прокаливания особого влияния не оказывает в интервале от $^1/_2$ до $1^1/_2$ час.

Люминофоры не дают гасящего трибоэффекта и термолюминесценции и не возбуждаются от катодных лучей. С повышением температуры свечение ухудшается. Наилучшее возбуждение — от ультрафиолета железной дуги.

5. Органоацетатные кристаллолюминофоры

Весьма любопытный класс органолюминофоров на основе ацетатов Pb, Ba, Cd был недавно открыт Рандаллом [20]. Оригинальной особенностью этих люминофоров является избирательность актива-

ции кристалла по граням. Эти ацетаты кристаллизуются в моноклинической системе и ограничены плоскостями четырехгранной тупой пирамиды. Данные плоскости, представляющие собой треугольники, расположены симметрично попарно. Входящий в кристалл активатор (краситель) избирательно локализируется на какой-либо из пар плоскостей — либо расположенной по отношению к широкой стороне кристалла (длинносторонняя ориентация), либо по отношению к короткой (коротксторонняя ориентация) (рис. 236). Поэтому способностью к люминесценции обладает лишь та сторона кристалла, на которой активатор локализировался. Отсюда при возбуждении люминесценции кристалл светит избирательно. давая либо длинностороннюю люминесценцию, либо короткостороннюю (längseitige und breitseitige Lumineszenz). Так как одни активаторы вызывают длинностороннюю люминесценцию, а другие — короткостороннюю, то, активируя кристалл двумя такими активаторами, получаем на разных симметрично расположенных плоскостях разную люминесценцию. Причина этого избирательного активирования не выяснена. Возможно, что известную роль играет способность ацетатов к гидролизу и образованию основных солей. Последние же дают с кристаллами соответствующие комплексы.

Рис. 236. Схема ориентации люминесценции ацетатов по плоскостям кристалла.

Для получения этих люминофоров добавляют в горячий концентрированный раствор уксуснокислого свинца краситель в отношении 1 : 1000. Раствор фильтруют и медленно кристаллизуют. Флуоресцеин дает длинностороннюю яркую желтую люминесценцию с интенсивностью 8. Родамин 6GDN дает короткостороннюю желто-красную и длинностороннюю желтую люминесценцию. Поэтому часть кристалла светит желтым, а часть оранжевым светом с резкими ограничительными линиями по граням. Аналогично ведет себя родамин B-500, но с той разницей, что он дает лишь красную короткостороннюю люминесценцию. Если же смешать флуоресцеин с родамином B-500, то возникает длинносторонняя люминесценция желтая (флуоресцеин), а короткосторонняя — красная (родамин B-500), которые резко отграничены друг от друга. Аналогично ацетату свинца ведет себя ацетат кадмия. Вообще длинностороннюю люминесценцию дают: флуоресцеин, эозин, нафталевый ангидрид, короткостороннюю — родамин, аурамин (последний — слабую желтую). Триклинический ацетат бария дает с флуоресцеином и всеми родаминами коротко стороннюю люминесценцию. Окрашенные кристаллы сильно разрушаются на воздухе и на свету, в то время как чистые устойчивы.

ОТДЕЛ V

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ

Глава XXI

НАНОСИТЕЛИ И МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ

§ 1. Общие способы нанесения люминофоров

Прежде чем перейти к разбору методов нанесения люминофоров на различные поверхности и изготовления светящихся предметов, необходимо сказать, что ряд веществ (особенно щелочноземельные сульфиды и окислы) неустойчив по отношению к влажности и CO_2. Поэтому такие люминофоры в практике никогда не применяются без соответствующих наносителей, предохраняющих их от разложения. В качестве примера Мерц [292] указывает, что наилучшие образцы продажного SrS · Bi устойчивы при хранении не более 7—8 месяцев, а при плохих условиях разложение заканчивается в несколько недель[1]. Однако многое зависит и от рецептуры люминофора. Автор этой книги имел в своем распоряжении хорошо светившиеся открытки с CaS · Bi двадцатилетней и более давности. Светящиеся предметы могут быть получены двумя основными способами:

1) гомогенным путем, когда люминофор составляет единое целое с тем веществом, в которое он вводится; таким образом нет необходимости нанесения люминофора на какую-нибудь поверхность и предмет обладает свечением во всех своих частях (*светящиеся массы*);

2) гетерогенным путем, когда люминесцирующий слой и подложка изготовляются технологически раздельно (*светящиеся слои*).

Гомогенный метод употребляется в редких случаях, главным образом для изготовления мелких украшений, обычно же применяют метод покрытия. Плоские поверхности, равномерно покрытые однородным люминофором, принято называть люминесцирующими экранами.

Для различных специальных случаев применения люминесцирующих веществ употребляются различные подложки. Они могут быть разбиты на следующие основные группы: металлические подложки, керамические подложки и органические подложки.

---

[1] Согласно герм. пат. 678158 (1939) повышение стойкости RS-люминофоров достигается введением в готовый люминофор до 10% безводной соды. См. также англ. пат. 502017 (1939). Своеобразный метод указан в ам. пат. 2178961 (1939).

Металлические подложки. Стойкими для люминофоров металлами следует признать обладающие такими свойствами:

а) отсутствие активирующего влияния,

б) стойкость по отношению к быстрой коррозии от влаги и CO_2,

в) стойкость по отношению к сере в присутствии влаги и CO_2 (для светящихся составов временного действия).

Этому последнему условию удовлетворяют очень немногие металлы: Al, Be, затем Cr, Ni, отчасти Zn, Cd, Sn, Mg, а также их композиции. Все остальные металлы для длительной службы люминофоров на основе сульфидов щелочно-земельных металлов нежелательны. Для остальных люминофоров возможно применение прочих металлов, особенно медных сплавов. Железо и свинец, как правило, следует применять лишь с защитным подслоем. Улучшение качеств металлических подложек на основе алюминия и его сплавов достигается согласно бельгийскому патенту [1] оксидированием металла, что улучшает сцепление.

Керамические подложки — стекло, фарфор и фаянс. Наилучшим способом нанесения люминофоров на керамику является горячий, почему керамика должна удовлетворять следующим условиям:

а) полное отсутствие свинца в самой массе и в глазури,

б) минимальное содержание активирующих и гасящих металлов (железа, кобальта, серебра, меди и др.). Последнее условие может быть облегчено применением специальных приемов.

Для нанесения же люминесцирующих экранов холодным поливом на стекло состав последнего практически безразличен [2].

Органические подложки. К таким принадлежит большое количество материалов — дерево, бумага, ткани и др. В большинстве случаев нанесение производится без изолирующего подслоя.

Защитными оболочками могут служить, понятно, только светопрозрачные материалы — стекло, целлулоид, целлон, целлофан и т. п.

Все методы нанесения люминофоров могут быть разделены на две обширные группы: методы холодного нанесения, когда люминофор смешивается с каким-либо веществом (наносителем), растворенным в подходящем растворителе, и светящийся слой получается по испарении последнего, и вторая группа — методы горячего нанесения, при которых люминофор наносится на поверхность приплавлением при помощи какого-нибудь легкоплавкого вещества.

Первая группа — методы холодного нанесения — является универсальной и применимой к любым подложкам. Вторая, хотя дает и более стойкие и прочные слои, применяется лишь в случае керамических и металлических подложек.

Сообразно химическим особенностям люминофоров и их стойкости, к веществам, употребляющимся для нанесения, предъявляются следующие общие требования:

[1] Бельг. пат. 423998 (1938); также см. англ. пат. 499139 (1939).

[2] О стеклянной подложке — см. герм. пат. 307465 (1918), франц. пат. 836583 (1939 .

а) химическая инертность по отношению к люминофорам (в частности, минимальная кислотность);

б) стойкость в условиях применения люминофора;

в) механическая прочность тонкого слоя, как внешняя, так и внутренняя, т. е. достаточная прочность сцепления с подложкой;

г) полная прозрачность для излучения люминофора;

д) полная проницаемость для возбуждающей свечение энергии.

В отношении измельчения люминофоров. если нет специальных указаний, наиболее подходящей является величина зерна, обеспечивающая прохождение через сито с 6000 отверстиями на 1 *см*^{2} (сито № 77—80). Для особенно тонко измельченных сортов применяют сито с 18 000 отверстиями на 1 *см*^{2} (№ 135).

Как уже было указано, большинство люминофоров обладает слабой кроющей способностью. Автором этой книги был разработан очень простой метод получения дешевых светящихся красок, обладающих удовлетворительной кроющей способностью. Способ основан на том, что свечение люминофоров до известных пределов мало зависит от количества наполнителя. Если применяемый наполнитель хорошо отражает свет и обладает хорошей кроющей способностью, то можно ввести достаточно большое количество его.

Введение наполнителя можно производить уже в готовый люминофор, чем одновременно можно достигнуть и регенерации люминофора после измельчения, т. е. уничтожения гасящего трибоэффекта. С этой целью тонко измельченный, просеянный порошок люминофора (или смеси их) тщательно смешивается и просеивается с порошком наполнителя. В зависимости от состава взятого люминофора могут быть применены различные белые красочные пигменты, могущие выдерживать прокаливание докрасна. В качестве таковых рекомендуется применять следующие химически чистые вещества $BaSO_4$ (баритовые белила), ZnO (цинковые белила), литопон ($ZnS + BaSO_4$), TiO_2 (титановые белила), $BaWO_4$ (вольфрамовые белила)[1]. Особенно хороши титановые белила, содержащие $BaSO_4$. Для сульфидов щелочноземельных металлов следует избегать окиси цинка. Можно также изготовить светящийся литопон (светящийся $ZnS + BaSO_4$). Количество вводимого наполнителя варьируется в зависимости от интенсивности свечения взятых люминофоров и может достигать до 75% общего веса краски для наиболее ярких люминофоров. Дальнейший процесс получения краски состоит в том, что полученную смесь прокаливают при температуре 500—600° (не выше) в течение нескольких часов в зависимости от характера люминофора. Обычно бывает достаточно прокаливать 1—2 часа. Одновременно с этим также регенерируются и центры фосфоресценции, уничтоженные при измельчении. После прокаливания масса легко измельчается и просеивается в тонкий порошок[2].

[1] Вещества эти лучше подвергать специальной очистке, как и для получения люминофоров. TiO_2 рекомендуется получать из $TiCl_4$, хорошо очищенного от железа.

[2] О нанесении люминофоров — см. герм. пат. 239545 (1911); 295186 (1916); 345390 (1920); 613178 (1936); 635004 (1936); франц. пат. 477737 (1915); 804387 (1936); ам. пат. 1097981 (1914).

§ 2. Светящиеся масляные краски

Для светящихся масляных красок [24] применяются лишь лучшие сорта высыхающих масел — льняного, макового, орехового и тунгового. Отбелка масел желательна, но допускается лишь с применением перекисей, с предварительной очисткой 5%-ным NaOH при 60—100°. Употребление для очистки кислотных реагентов ни в коем случае недопустимо. Наиболее пригодно тунговое масло, а также ореховое, ибо последнее не желтеет. Кислотное число должно быть минимальным, не выше 3, иодное число — не меньше 150.

Перевод масла в олифу следует производить лучше без применения сиккативов, содержащих тяжелые и активирующие металлы, особенно свинец. Наиболее подходящими являются поэтому олифы типа типографских, достаточно удобные для применения люминесцирующих веществ в печати. При окраске же предметов лучше пользоваться специальными масляными лаками с копалом.

Соваже рекомендует такие составы для типографской печати [1].

	№ 359	№ 360	№ 361
Цинковые белила	50	50	50
Льняное масло	50	50	—
Сиккатив	10	20	20
Литографский лак	—	—	100

Составы в основном пригодны лишь для ZnS. Для промышленного же применения рекомендуются следующие краски:

№ 362

А	Копала	6
	Олифы	10
	Скипидара . . .	24
Б	$BaSO_4$	6
	ZnO	18
	Люминофора . .	36

Состав *А* изготовляется отдельно и смешивается с *Б*.

№ 367

А	Копала	15
	Олифы	25
	Скипидара . . .	57,5—60
Б	Люминофора . .	30—40

Состав *А* изготовляется отдельно и смешивается с *Б*.

Олифу хорошо делать из смеси 3 ч. льняного масла и 1 ч. тунгового. Наноситель *А* готовится растворением занзибарского или каури-копала в скипидаре с последующим добавлением олифы.

По патенту Шари [2] светящуюся краску получают, прибавляя ZnS к белой краске состава:

№ 364

$BaSO_4$	400 ч.
TiO_2	160 ч.
ZnO	100 ч.
Льняное масло	100 ч.
Скипидар	240 ч.

Цветные покрытия получаются введением минеральных красок, из которых пригодны весьма немногие. К тому же добавки умень-

[1] Франц. пат. 562906 (1923).
[2] Франц. пат. 755699 (1933).

шают интенсивность свечения. Особенно плохие результаты получаются с красными тонами. Можно применять такие малярные краски:

Желтые . . }	кадмиевая желтая
Оранжевые }	
Голубые	ультрамарин, шмальта
Зеленые	гиньетова зелень
Красные	сурьмяная киноварь
Белые	цинковые белила, литопон, титановые белила.

В табл. 80 мы приводим список рекомендуемых цветных светящихся масляных красок, хотя следует оговориться, что стойкость некоторых из них довольно сомнительна. Для нанесения применяется уже упомянутая лаковая олифа.

Таблица 80

Цветные масляные светящиеся краски

Состав \ Цвет	Белый	Красный	Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Серый	Желто-коричневый
Фиолетовый CaS · Bi .	36	34	34	34	34	36	36	34
Лаковая олифа	40	50	40	48	48	42	45	48
Тяжелый шпат . . .	6	8	7,5	10	10	10,2	6	10
Сульфид цинка белый .	12	—	—	—	—	—	—	—
Сульфид цинка серый .	—	—	—	—	—	—	6,5	—
Мел	6	—	—	—	—	—	9	—
Реальгар	—	6	—	—	—	—	—	—
Бакан . . .	—	2	1,5	—	—	—	—	—
Индийская желтая . .	—	—	1	—	—	—	—	—
Хромовая желтая . .	—	—	—	8	—	—	—	—
Хромовая зелень . . .	—	—	—	—	8	—	—	—
Ультрамарин	—	—	—	—	—	2,8	—	—
Шпейскобальт	—	—	—	—	—	9	—	—
Аурипигмент	—	—	—	—	—	—	—	8
№ рецепта . . .	365	366	367	368	369	370	371	372

В качестве носителя света в этих рецептурах применен фиолетовый CaS·Bi (бальманин)[1]. Растирание производится на краскотерке с гранитными вальцами. Следует остерегаться слишком сильного растирания грубозернистых красок. Таковые лучше предварительно измельчать отдельно, просеивать и регенерировать центры нагреванием.

В заключение следует привести рецепт получения масляной светящейся краски по патенту Цюрхера (№ 373)[2]. Смешивают 80 ч. занзибарского копала с 10 ч. сульфата бария и 10 ч. арсената кобальта, которые в свою очередь тщательно смешиваются с люминофором, взятым в отношении 9 ч. люминофора на 1 ч. предыдущей смеси. 50 ч. этой композиции затем смешиваются с 50 ч. смеси из

[1] Он может быть легко заменен ZnS- и ZnCdS - люминофорами соответствующих цветов.

[2] Швейц. пат. 105830 (1924).

чистого светлого льняного или тунгового масла, которое было основательно прогрето без солей Pb, но с 2% серы при температуре в 100°.

Вообще говоря, применение масляных композиций при сульфидах щелочноземельных металлов мало желательно.

§ 3. Светящиеся лаки

Наиболее обычным методом нанесения люминофоров является применение специальных лаков. Этот вопрос очень мало исследован и только недавно освещен с относительной полнотой в статьях Брайзона [156] и Демант-Петцольда [181].

Смолы. Не так давно наиболее широко применяемыми являлись естественные смолы и некоторые бальзамы. Не приводя здесь их характеристик [1], укажем лишь расположение естественных смол по наиболее важным для нас показателям:

По кислотному числу:

элеми ≥ янтарь > даммара > шеллак > копалы > мастикс > канадский бальзам > сандарак > канифоль >

По числу омыления:

диаммара ≥ элеми > мастикс > канадский бальзам > янтарь > копал > сандарак > канифоль > шеллак >

По температуре плавления:

янтарь ≥ сандарак > даммара > копалы > шеллак > мастикс > канифоль > элеми > канадский бальзам >

Брайзон считает, что из синтетических смол применимы только наиболее устойчивые и хорошо к тому же пропускающие ультрафиолет. Вообще им рекомендуются смолы на основе хлорированного каучука, стирола, циклогексаноновые, кумароновые и винилацетатные смолы. Хлоркаучук должен быть освобожден от следов HCl, но следует учесть, что уже слой в 0,5 *мм* абсорбирует до 90% излучения с $\lambda\lambda = 364—394$ mμ. Кумароновые смолы имеют тенденцию желтеть на свету и могут быть применяемые только в смеси с даммарой и полистиролом, но не с винилитом. Хорошие результаты дает этилцеллюлоза. Смолы на основе метил-метилакрилата хорошо пропускают ультрафиолетовые лучи, но обладают кислыми свойствами. Смолы на основе мочевины могут быть рекомендованы лишь для ZnS, равно как и винилитовые (также и для CaS), как недостаточно устойчивые к влаге. Наиболее рекомендуются полистироловые смолы и даммара.

Растворители. Демант и Петцольд указывают, что пригодны лишь немногие растворители. Так, при основных люминофорах следует избегать ацетатов и этил-лактата. Высококипящие растворители применимы только в небольших количествах, так как упорно удерживаются винилитом и хлоркаучуком. Если запах не играет роли, то допустимы циклогексанон или метилциклогексанон.

[1] См. Г. Вольф, Бальзамы и смолы (1923).

Допустимы также низкокипящие кетоны, и в ряде случаев—алкоголи, этиловый и бутиловый. Кислые примеси должны быть нейтрализованы спиртовой щелочью в присутствии фенолфталеина. Наилучшими растворителями должны быть признаны ароматические и алифатические углеводороды, особенно: бензол, толуол, ксилол, а также в ряде случаев уайт-спирит.

Пластификаторы. Большинство пластификаторов особенно фталаты, сильно поглощают ультрафиолетовые лучи. Наилучшим является хлорированный дифенил, обладающий нейтральными свойствами, но и он сильно абсорбирует ультрафиолет. Применимы в ряде случаев дибутилфталат, трикрезил и трифенилфосфат.

Эмульгаторы. Плохая измельчаемость заставляет вводить в лаки вещества с большой вязкостью. Измельчаемость увеличивается добавлением 15% CaS, особенно в случае применения SrS и ZnS. Получаемые светящиеся лаки часто имеют тенденцию к свертыванию и должны иметь поэтому pH $\approx$ 7. Наилучший эффект дает применение суспендирующих агентов — диатомита, бентонита, в количестве 5% и особенно — микронизированного талька, но не свыше 2%, иначе получается матовость. Из других эмульгаторов и диспергаторов применимы пальмитат и нафтенат цинка, стеарат алюминия. Нафтенат Zn очень хорош при 8% и применении перилового масла. Стеарат алюминия пригоден для многих синтетических смол, особенно метилакриловых. Для алкогольных суспензий лучше всего добавлять 1% натриевой или циклогексиламиновой соли сульфолаурилового алкоголя.

Грунтовки. Демант и Петцольд рекомендуют следующую грунтовку (**№ 374**). 145 *г* полусекундного нитрохлопка растворяют в смеси 75 *г* этилацетата, 50 *г* бутилацетата, 25 *г* амилацетата, 25 *г* бутанола, 200 *г* толуола и 125 *г* ксилола. К этому раствору добавляют 40 *г* дибутилфталата, 50 *г* обезвоженной даммары, предварительно растворенной в 50 *г* предыдущей смеси растворителей. Эту смесь пигментируют добавкой 300 *г* литопона + 100 *г* 98% титановых белил или 400 *г* 50% титановых белил. Брайзон дает другой рецепт (**№ 375**). Составляют две смеси — первую из раствора 33% глипталевой смолы в 66% уайт-спирита с 1 процентом 50% раствора нафтената кобальта и вторую — из 42% ZnO, 42% $BaSO_4$, 14% TiO_2 и 2% бензойной кислоты. Смешивают 15% первой смеси с 70% второй и добавляют 15% уайт-спирита. Или же (**№ 376**) 35% винилита в 25% алкоголя и 40% TiO_2. Очень рекомендуется применение *светящихся паст*, например такой (**№ 377**): 80% люминофора, 13% синтетической смолы и 7% ксилола. При употреблении смешивают 47,5% пасты с 47,5% раствора циклогексаноновой смолы и с 5 процентами 10% раствора стеарата алюминия в ксилоле.

Далее приводится ряд других литературных и патентных данных.

По патенту Бамбергера ис одная смола растворяется в подходящем инертном растворителе и омыляется спиртовой щелочью, взятой в небольшом избытке против показаний числа омыления (число *мг* KOH, расходуемых на 1 *г* смолы). Полученная эмульсия смешивается в отстойнике с водой, спиртоводный слой отделяется,

а оставшийся раствор смолы промывается водой, сушится и растворитель отгоняется (лучше с паром). Подобным методом может быть, например, очищена янтарная канифоль, растворяемая в бензоле, или имеющийся в продаже даммаровый лак на скипидаре [1].

Ванино [24] рекомендует следующие рецепты:

№ 378. 10 ч. даммары в 12 ч. тетралина или бензола (можно с 0,5 льняного масла).

№ 379. 200 ч. даммары сплавляют с 10 ч. кальцинированной соды при 130—140° в течение 2—3 час. Сплаву дают отстояться, верхний слой сливают, охлаждают, измельчают и растворяют в 80 ч. бензола, затем осветляют и фильтруют.

№ 380. 250 *г* даммары растворяют в 12 *л* бензина или петролейного эфира и взбалтывают с 250 *л* 10%-ного NaOH, отделяют и фильтруют.

№ 381. 40 ч. даммары осторожно сплавляют и растворяют в скипидаре до 100 ч. или 15—20 ч. даммары 5—15 ч. элеми и 20—25 ч. скипидара. Варьируя количество элеми, можно изменять твердость. Элеми может быть заменена канадским бальзамом или льняным маслом (2—5%).

Прибавление в лак 2% парафина или церезина дает эластичные, но матовые покрытия, с хорошей химической стойкостью.

Лаки смешиваются с люминофорами обычно в количестве 50—60 ч. лака на 50—40 ч. люминофора в тонком порошке.

По де-Гаену (№ 382), лаки смешиваются с люминофорами следующим образом: для ZnS на 2 ч. лака 1 ч. ZnS, для CaS на 1 ч. лака 1 ч. CaS (№ 383).

Для получения хорошо покрытых поверхностей берут на каждые 25 $см^2$ следующие количества:

№ 384 CaS·Bi фиолетового	2,0
лака	2,0
№ 385 CaSrS·Bi голубого	2,4
лака	2,4
№ 386 ZnS зеленого	2,0
лака	4,0

По Мерку для покрытия бумаги и картона (№ 387) смешивают 1,0 *г* сульфидов с 5 *мл* раствора даммары в ксилоле (5 *мл* ксилола). Подложку покрывают клеем, жидким стеклом ($d = 1{,}3$—$1{,}4$) или иным лаком [23].

Предлагалось также нанесение люминофоров производить на пористые подложки с последующим осторожным пропитыванием их закрепителем (лаком) [2]. Деспо рекомендует смешивать CaS с растительными маслами, чистым воском и терпентином [3]. Рекомендуется также даммару применять с лавандовым маслом [4].

Фирма Reno Poulenc для люминофоров рекомендует лак следующего состава (№ 388): даммары 250 *г*, сольвентнафты 150 *г*, трифенилфосфата 50 *г*. На 1 ч. лака следует брать 2 ч. люминофора [20].

По одному из патентов быстро высыхающая и постоянная светящаяся краска (№ 389) получается плавлением при 140° 10 *кг* дам-

[1] Герм. пат. 433479 (1926).
[2] Герм. пат. 423816 (1925).
[3] Франц. пат. 367399 (1906).
[4] Англ. пат. 21999 (1915).

мары, затем прибавляют 100 *г* K_2CO_3 и через 15 мин. размешивания 300 *г* алюмокалиевых квасцов. Отдельно смешивают при 120° 1 *кг* нафталина со 100 *г* латекса и 5 ч. серы в присутствии аммиака, разбалтывают $^1/_2$ часа. Обе смеси размешивают вместе, внеся в 100 *л* бензола с 200 *г* окиси цинка и добавляют 10 *кг* светящегося сульфида стронция [1].

По патенту Дево светящиеся лаки получаются смешением (№ 390) 35 ч. SrS · Bi с 65 ч. лака, изготовленного из 36 ч. сандарака, 18 ч. смолы (Harz), 4. ч. нафталина, 1 ч. трикрезилфосфата, 2 ч. смолы бензоэ, 35 ч. спирта и 10 ч. петролейного эфира. Сам лак предварительно частично смешивается с прокаленной CaO для обезвоживания и фильтруется [2].

Нусбаум [3] рекомендует следующий светящийся лак на основе синтетических смол (№ 391): 20 ч. метилакриловой смолы и 12 ч. продукта полимеризации стирола растворяют в смеси из 10 ч. этилгликольацетата, 10 ч. бутоксила, 15 ч. циклогексана, после чего прибавляют 25 ч. люминофора. По патенту Амслера применяют (№ 392) Ölalkydharz с 50—55% фталевой кислоты в растворе из смеси 40% толуола, ксилола или сольвент-нафты, 10% терпентина, 20% спирта и 30% этилового или бутилового эфира.

В последнее время предложены для газосветных трубок флуоресцирующие органические красители, например, родамин, который в количестве 0,25—1% по данным одного из патентов лучше всего наносится на синтетической смоле, получаемой конденсацией лимонной кислоты с диметилгликолем или глицерином. Лимонная кислота может быть заменена винной. Конденсация идет в два приема: первая фаза — 3 часа при 150°, вторая — 3—5 час. при 180° [5].

По патенту Мак-Кега и Рандалла [6] родамин растворяют в «паралаке» (Paralac) и затем нагревают до 200°.

Смолы, полученные конденсацией мочевины с формальдегидом, предложены Арменольтом [7]. Бинетти [8] предлагает смолы, полученные конденсацией аминотиоальдегидов, тиомочевины или мочевины, предварительно нейтрализовать и смешивать с 10—20% сульфидов. Для получения же светящихся тканей были предложены композиции на основе каучука как естественного, так и искусственного [9]. Предложены были продукты полимеризации стирола и его производных, которые дают щелочестойкие смолы, растворимые в бензольных углеводородах [10].

---

[1] Франц. пат. 769275 (1934).
[2] Швейц. пат. 172076 (1935).
[3] Франц. пат. 812874 (1937).
[4] Франц. пат. 816563 (1937).
[5] Франц. пат. 800577 (1936).
[6] Англ. пат. 474297 (1937).
[7] Франц. доб. пат. 43947 (1934)
[8] Франц. пат. 767008 (1934).
[9] Герм. пат. 254871 (1911); франц. пат. 658185 (1929); бельг. пат. 421341 (1937).
[10] Герм. пат. 585541 (1933); англ. пат. 452097 (1936); франц. пат. 806851 (1936).

§ 4. Светящиеся водные краски и покрытия

В качестве воднорастворимых наносителей могут быть применимы [2] как органические, так и неорганические клеющие вещества. Наибольшее распространение получила I группа веществ. К числу применимых в технологии люминесцирующих веществ относятся желатина, клей, альбумин, гуммиарабик и т. д.

В отношении покрытий, образованных с применением водных наносителей, следует прежде всего сказать, что для щелочноземельных сульфидов они должны быть употреблены с осторожностью. Ванино указывает, что из них лишь CaS может легко применяться с водными наносителями, Sr и BaS не во всех случаях. Применения же реакционноспособных наносителей, например Na_2SiO_3 (d = = 1,3—1,4), для сульфидов шелочноземельных металлов вообще следует избегать. Также смоляные эфиры по Ротшильду неприменимы даже в неводных растворителях. Особенно пригодны водные наносители для цинксульфидных люминофоров. Растворимое стекло пригодно для ZnS, Zn_2SiO_4 и $CaWO_4$.

По данным А. Е. Любанского, обычная пищевая желатина мало пригодна и нуждается в соответствующей очистке. С этой целью к раствору желатины прибавляют 0,1—0,5% бикарбоната натрия и производят осаждение загрязняющих примесей сворачиванием белка при подогревании. После этого желатина отстаивается и декантируется. Шнауссом [23] рекомендуется такая рецептура (№ **393**): 10,0 *г* чистой желатины растворяют в 50 *мл* горячей воды, прибавляют 1 *мл* глицерина и 30,0 *г* люминофора. Раствор наносится в теплом виде.

По Аридту [141] нанесение производится смесью (№ **394**) из 100 ч. люминофора, 300 ч. воды и 25 ч. гуммиарабика или смеси 20 ч. его с 5 ч. желатины. Также им приводится и рецепт простейшей водяной светящейся краски (№ **395**), получаемой смешением раствора 100,0 *г* клея в 2 *л* воды с 1 *кг* люминофора.

Ванино приводит такой рецепт желатиновой краски по Мерку: (№ **396**) желатины 500,0 *г*, воды 2,52 *г*, глицерина 50,0 *г*. Смешивают 1,5 ч. люминофора и 2,5 ч. наносителя.

По Рааланду [338] наноситель готовится (№ **397**] распусканием 336,0 *г* желатины в 350 *мл* дистиллированной воды нагреванием в течение 30 мин. Затем туда вливают 660 *мл* чистого глицерина и смешивают с 420,0 *г* люминофора, нанося в горячем состоянии.

Кон и Морвэй в своем патенте о люминотипии указывают наноситель для машинного нанесения (№ **398**), состоящий из раствора 50 ч. желатины и 10 ч. глицерина в 100 ч. воды. Ими же приводится рецептура цветных светящихся красок. По описанию патента неясно, идет ли речь о готовых смесях или же о способе изготовления люминофора, а потому эту рецептуру, к тому же вообще сомнительную, мы здесь приводить не будем [1].

Большинство рецептов, основано на применении желатины, но есть также рецептуры с гуммиарабиком (естественным). Обычно ре-

[1] Франц. пат. 692427 (1927).

комендуется: (№ 399) для ZnS 1 ч. гуммиарабика (1 : 15) + 2 ч. ZnS, (№ 400) для CaS 2 ч. гуммиарабика (1 : 15) + 2 ч. CaS. По де-Гаену (№ 401) на 25 *мл* гуммиарабика (1 : 15) берут 20,0—30,0 *г* ZnS.

Возможно также применение казеиновых водяных лаков, получающихся растворением казеина в аммиаке или буре. Но все водяные светящиеся краски, хотя и рекомендованы для сульфидов щелочноземельных металлов, непригодны, так как разрушают вещество. То же самое распространяется на водяные краски на неорганической основе, в частности — на растворимом стекле.

Водяные композиции себя оправдали лишь на стойких люминофорах (ZnS, Zn_2SiO_4, $CaWO_4$), а также платиноцианидах. Уранил-аммоний-фторид следует наносить на даммаровом лаке.

§ 5. Светящиеся эмали

Состав светящихся эмалей и приплавочных стекол представлен в табл. 81. Горячие методы нанесения люминофоров дают наиболее устойчивые и прочные покрытия. Самым простым можно считать приплавление слоя люминофора посредством нанесения его с водными растворами некоторых неорганических солей, дающих по обезвоживании стекловидные пленки.

Следующим приемом является нанесение слоя люминофора посредством специального керамического наносителя, т. е. получение светящихся эмалей, которые характеризуются непрозрачностью (или полупрозрачностью) и сравнительной легкоплавкостью наносителя [1].

Условия нанесения люминофоров в горячем состоянии предъявляют особые требования и к материалам и к технике нанесения. Поскольку при высоких температурах возрастает реакционная способность люминофоров, особенно в смысле активирования, требования, предъявляемые к светящимся эмалям, должны быть достаточно строги, а именно отвечать требованиям к сырью для люминофоров. Хорошим примером сильного влияния примесей железа в наносителе для люминофоров служат приводимые Марденом и Мейстером [287] цифры понижения световой отдачи люминесцентных ламп в зависимости от процента Fe в наносителе:

Fe	0,001%	K	62 *lm*/W
Fe	0,01%	K	56,2 *lm*/W
Fe	0,1%	K	48,7 *lm*/W
Fe	1,0%	K	9 *lm*/W

Кроме того, к этим эмалям предъявляются те же условия, что и к обычным керамическим изделиям: отсутствие растрескивания, заруханния и т. п.

Нанесение люминофоров посредством легкоплавких стекол и эмалей особенно хорошо для керамических изделий. Эмалирование же металлов требует соответствующего защитного подслоя, который обязательно должен быть более тугоплавок, чем светящаяся эмаль.

---

[1] Ам. пат. 1364950, 1364951 (1921); франц. пат. 562307 (1923).

Таблица 81

Светящиеся эмали и приплавочные стекла

№ рецепта и автор	Вещество																				Примечание
	SiO_2	Na_2SiO_3	Na_2CO_3	$Na_2B_4O_7$	B_2O_3	H_3BO_3	$Ca(BO_2)_2$	CaO	CaF_2	KNO_3	Al_2O_3	Na_3AlF_6	Cr_2O_3	Pb_3O_4	ZnO	Полевой шпат	Люминофор ZnS	Люминофор ES	Люминофор $CaWO_4$	MsTh	
№ 402. Илек-Ори (С. **1883**, 94) . .	—	—	—	—	—	—	3	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	Тугоплав.
№ 403. То же	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	15	—	—	»
№ 404. Энделль [85]	10	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—	(+)	—	—	—	Легкоплав.
№ 405. То же	—	—	—	—	—	125	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	125	0,12	»
№ 406. Жоос и Фишерулль (Франц. пат. 610454, 1926)	15	—	10	40	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	57	—	—	—	Тугоплав.
№ 407. То же	20	—	16	35	—	—	—	—	—	2,5	—	—	—	—	17	27	70	—	—	—	»
№ 408. Соваже (Франц. пат. 579284, 1924)	—	190	—	440	—	315	—	1'0	—	—	—	—	—	—	315	—	—	—	—	—	Легкоплав.
N 409 То же	—	125	—	—	—	250	—	—	—	—	375	—	125	—	250	—	—	—	—	—	Тугоплав.
№ 410. » »	—	125	—	375	—	250	—	—	—	—	—	—	125	—	250	—	—	—	—	—	Легкоплав.
№ 411. Гюнц (Франц. пат. 582407, 1924)	—	10	—	30	—	20	—	10	—	—	—	—	—	—	20	—	10	—	—	—	»
№ 412. Андре (англ. пат. 525072, итал. пат. 316980, 1932) . .	20	—	25	75	—	—	—	—	—	5	—	2 5	—	—	30	50	—	—	—	—	Тугоплав.

Наконец, известное значение играет также пропускание ультрафиолетовых лучей стеклами, могущими служить наносителями для люминофоров. По данным Добишека, приводимым Кнапом, хорошее пропускание имеют стекла на основе борной кислоты с CaF_2 или легкоплавкие борные стекла. С катодными лучами они не дают люминесценции, в то время как свинцовые, калий-кальциевые и натрий-кальциевые дают голубое свечение. Силикат цинка, сплавленный со стеклом, не дает изменений, следы же марганца вызывают люминесценцию [258].

По патенту Рандала, Райда и Бреднера [1] стекло, пропускающее в области 400 —200 mμ и пригодное для люминесцентных ламп, имеет состав (№ **413**):

SiO_2 . . .	65%	K_2O . . .	16%	Na_2O . .	5%	CaO . . .	5%
MgO . . .	2%	B_2O_3 . . .	2%	Al_2O_3 . . .	2%	BaO . . .	3%

По Жоосу и Фишерулю эмаль (в состав которой входят 2 ч. ZnS на 3 ч. наносителя) изготовляется предварительно и наносится на предмет посредством Na_2SiO_3 или, лучше алкогольной эмульсии. Температура образования 1000—1100°, но и до 1300° по данным патента эмаль не реагирует с люминофором. Вообще требуется подложка из соответствующего предохранительного слоя. Для светящихся составов постоянного действия необходим также промежуточный слой из нерадиоактивного люминофора. Составы Соваже представляют собой довольно легкоплавкие стекла, так же как и состав Гюнца. Собственно говоря, настоящая, полупрозрачная эмаль получается по Илеку и Орну и Андре [2].

Глава XXII

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЕТЯЩИХСЯ ПРЕДМЕТОВ И ИЗОБРАЖЕНИЙ

§ 1. Светящаяся печать (люминотипия)

Вопрос о печатании светящимися красками [24] осложняется тем обстоятельством, что обычно люминофоры обладают малой кроющей способностью и имеют грубозернистое строение. Поэтому был предложен ряд приемов, облегчающих эту задачу.

По патенту Жаннере [3] сначала изготовляют печатную форму и светящуюся краску на даммаровом лаке с лавандовым маслом вносят в углубления формы. Изображение с формы печатается на поверхности специальной массы (типа гектографической) из чистой желатины, смоченной глицерином. Тогда светящееся изображение остается на желатине, после чего на него наносится тонкий порошок чистого

---

[1] Англ. пат. 474298 (1937); опалесцирующее стекло состава; SiO_2 57%, ZnO—29,5%, CaO—1,5%, BeO—1,5%, Al_2O_3—10%, MnO—0,5% см. англ. пат. 507966 (1939).

[2] Эмали—герм. пат. 269317 (1914); франц. пат. 801400 (1936); стекло—герм. пат. 254083 (1911); ам. пат. 868779 (1907); герм. пат. 665991 (1938).

[3] Герм. пат. 295186 (1916).

винного камня. Подложка, на которой должно быть отпечатано светящееся изображение, покрывается цапоновым лаком и после этого на него печатают с желатиновой формы. В этом случае светящееся изображение полностью переходит на подложку и при желании может быть защищено предохранительным слоем.

По Вакенгуту [464] печатают на обычной книгопечатной машине краской, какая состоит из 1 ч. быстросохнущей олифы и 2—4 ч. белой краски для книжной печати (Deckweiss), не содержащей свинца. Свежеотпечатанный оттиск прямо из машины запудривается светящейся краской, как при бронзировании, с той только разницей, что краска пристает не так хорошо и требует большего времени для сушки. После сушки избыток краски осторожно счищается щеткой. Целесообразно печатать на окрашенном картоне или бумаге, затем через день белый светящийся отпечаток снять с подложки. Также могут быть выполнены светящиеся украшения на предметах. Сначала белой рельефной краской наносят рисунок и его затем запудривают светящейся краской. Если же хотят еще работать с цветными красками, то сделанный отпечаток оставляют сушиться на ночь. Поверхности, покрытые светящимися красками, обычно не могут быть употребляемы для печатания из-за зернистой структуры. По патенту Вольфа [1] для этого их предварительно делают гладкими, покрывая смолами, парафином, воском, высыхающими маслами, лаком или желатиной.

По одному из патентов для получения изображений с разными градациями силы света применяют светящиеся составы постоянного действия с различным содержанием радиоактивных веществ и печатают в два слоя [2].

Светящейся печати посвящены также патенты фирмы Фейхтмайера [3], Деспо [4] и Соваже [5].

§ 2. Светящиеся экраны

Основные технологические методы изготовления светящихся экранов могут быть представлены такой краткой схемой:

А. Методы с наносителем

I. *Методы холодного нанесения:*
а) Метод прямого полива—рентгено- и фототехника.
б) Метод переноса — рентгенотехника.
в) Метод пульверизации — телевидение.

II. *Метод горячего нанесения*
а) Метод водных растворов
б) Метод приплавления к стеклу
} телевидение, газосветные трубки
в) Метод наплавления посредством специальных стекол и эмалей

Б. Методы без наносителя

III. *Адсорбционный метод* — телевидение, газосветные трубки.
IV. *Седиментационный метод* — телевидение.

[1] Герм. пат. 403124 (1924).
[2] Герм. пат. 464519 (1928).
[3] Герм. пат. 455309 (1928).
[4] Франц. пат. 367399 (1906).
[5] Франц. пат. 562906 (1923).

Предварительно следует сказать несколько слов о значении величины частиц люминофора для качества получаемого экрана. Особенно большое значение имеет этот фактор у телевизорных экранов, ибо, как указывает Ю. Гольбрейх, инерционность экрана стоит в прямой зависимости от величины частиц люминофора. Кроме того, этот фактор важен еще и с точки зрения возможности равномерного нанесения. Если величина кристаллов превосходит 1—5 μ, то нанесение сильно затрудняется, а при величине 20—50 μ вообще становится невозможным. В этом отношении особенно неудобен ZnS, дающий кристаллы размером 3—100 μ.

Бесструктурность и равномерность нанесения полнее всего достигается седиментационным методом. Из приемов подобного рода наиболее прост способ Эверета [493а], согласно которому тонко измельченный порошок люминофора взбалтывают со спиртом и, дав осесть более крупным частицам, сливают суспензию в сосуд с экраном, после чего дают частицам осесть, сифонируют спирт, по возможности, полнее, а остатку дают свободно испаряться.

По седиментационному методу люминофор осаждается из коллоидной суспензии, образуя экраны любой толщины, до долей микрона, что особенно важно для телевидения.

Гольбрейх [98] указывает, что наилучшей средой для диспергирования $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ оказался 5%-ный раствор глицерина. Сначала силикат растирается в сухом состоянии, в яшмовой ступке (фарфор и стекло непригодны), а затем прибавлением глицеринового раствора доводится до консистенции жидкой сметаны и подвергается дальнейшему измельчению, вернее—диспергированию. При затруднениях в получении нужного качества эмульсии, ее пептизируют небольшим количеством NaOH (1 *мл* 0,1*N* раствора на 1 *г* люминофора).

При ручной работе процесс занимает много времени. Так, для получения частиц размером 1 μ измельчение 1 *г* продолжается около 1 часа.

Для получения хороших контрастов на экранах для катодных лучей зерно люминофора должно быть порядка 0,001 *мм*. Быстрое охлаждение и промывание водой для ZnS и Zn_2SiO_4-люминофоров уменьшают величину зерна. Более мелкое измельчение достигается размолом в шаровой мельнице с кварцевыми шарами в присутствии эфира. Далее эмульсия выливается в воду и фракционированно осаждается. Время осаждения для получения частиц нужного диаметра определяется по формуле Стокса

$$t = \frac{g \cdot \eta \cdot H}{2\,(D-d)\,r^2_{\max}}, \qquad (51)$$

где t — время оседания,
H — высота,
η — вязкость в пуазах (для воды $\eta = 0{,}01$ при 20° С),
g — земное ускорение в 980 *г/см*^{2},
D — плотность твердой фазы (для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$—4,3),
d — плотность жидкой фазы (для воды $d = 1$),
$r_{\max}$ — радиус частицы.

При экранировании, например, поверхности стеклянной трубки, рабочая поверхность экрана подготавливается следующим образом. Стекло полируется сначала крокусом с водой, затем трубка споласкивается дестиллированной водой, в нее вливается 200 *мл* 6*N* раствора HNO_3 и оставляется на 1—2 часа, после чего тщательно промывается несколько раз дестиллированной водой, в конце—диффузионным методом. Далее определяется истинная концентрация суспензии методом высушивания и определения веса сухого остатка, после чего суспензия вводится в определенном количестве в трубку. Седиментация производится 800 *мл* суспензии в дестиллированной воде. Период равномерного осаждения определяется по формуле, после чего процесс идет неравномерно, по мере убывания радиуса частиц. Еще лучше к суспензии в трубке добавлять $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ моля чистого $ZnSO_4$ и $0{,}2 \cdot 10^{-2}$ моля NaOH и трубку оставлять в покое на 15—20 час. По осаждении жидкость осторожно сливается и остаток ее высушивается под небольшим вакуумом. Последней операцией является вакуум-термическая сушка с нагревом до 450—500° в течение нескольких часов. См. также патент фирмы «Виктор» [1].

При подобной термической обработке прочность слоя значительно увеличивается, что может быть объяснено на основе работ Руффа и Рибета [2], которые показали, что слои, каким-либо первоначальным способом слегка уплотненные, увеличивают свою прочность при термической обработке.

Следует отметить, что подобного рода термическую обработку лучше всего выдерживают Zn_2SiO_4- и ZnS-люминофоры. Зато ZnCdS-люминофоры очень чувствительны и тем более, чем выше содержание CdS. Поэтому нанесение таких, люминофоров при помощи наносителя, требующего высокой температуры (K_2SiO_3), нерационально.

Леверенц [278] рекомендует производить суспензирование (№ **414**) в присутствии 12,5 *г* углекислого аммония на 1 *г* люминофора, содержащегося в количестве 0,002—0,02 *г/мл* дестиллированной воды в сосуде из пирекса [3]. Готовая суспензия сохраняется в закрытой стеклянной посуде в холодильнике при 2—4°. Дальнейшая обработка производится специальной машиной (см. оригинальную статью).

По одному из последних патентов [4] эмульгирование для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ производится при 24-часовой обработке его $5N \cdot NH_4OH$. Измельчение люминофора—200 + 400 английских меш. Обработка щелочью вообще рекомендуется [5].

К адсорбционным методам следует отнести те методы, при которых люминофор наносится при помощи какого-либо наносителя, затем удаляемого. В качестве таких наносителей Кох [6] предложил

---

[1] Англ. пат. 391887 (1933).
[2] O. Ruff, A. Riebeth, Z. an. Ch. 173373 (1928).
[3] Англ. пат. 456755 (1936); ам. пат. 2108683 (1938).
[4] Англ. пат. 471190 (1938); также герм. пат. 668545 (1938).
[5] Австрал. пат. 104823 (1938).
[6] Герм. пат. 536980 (1931); также англ. пат. 500890 (1939).

употреблять глицерин, а Кол — серу [260]. При последующей обработке экрана наноситель удаляется [1]. Очень близок к этому метод Холла и де-Боэр — Ван-дер-Линдена [2], по которому экран покрывается китайским лаком или нитроцеллюлозой. На них наносится слой люминофора, затем наноситель выжигается и люминофор приплавляется к стеклу.

Этот метод является переходным к настойчиво рекомендуемому Арденне [56] способу, впервые предложенному Эспе [3], — утоплению люминофора в стекло экрана. Для этого экран спрыскивается из пульверизатора водой, потом наносится слой люминофора и нагревается стекло до размягчения. По охлаждении избыток люминофора удаляют кистью. Для улучшения приставания Пресслер [4] рекомендует к люминофору добавлять порошок легкоплавкого стекла.

По способу пульверизации, вещество распыляется на поверхность экрана пульверизатором. Если распылению подвергают сухое вещество, поверхность экрана покрывают тонким слоем наносителя (см. ниже), к которому и прилипает порошок люминофора (Арденне)[5]. Если же пульверизуют суспензию люминофора в жидкости (вода, алкоголь), поверхность экрана прогревается несколько ниже температуры кипения жидкости. Улучшает результат также продувание теплого воздуха при пульверизации. При замедленном испарении жидкости возможно появление на экране узоров. Ю. Гольбрейх указывает, что хорошее качество экрана достигается при соблюдении следующих условий:

1) достаточная дисперсность эмульсии (частицы не более нескольких микрон),

2) хорошее распыление суспензии на мельчайшие частички,

3) быстрое высыхание при температуре ниже точки кипения суспензии.

Второе условие в большой степени связано с поверхностным натяжением жидкости, почему выгоднее применять этиловый спирт, а не воду. Кроме того, оно зависит от конструкции пульверизатора— толщины капилляра, удаленности его от наружного края сопла пульверизатора и давления воздуха. По одному из патентов [6] для этого пользуются специальным пистолетом.

Как для телевизорных экранов, так и для газосветных трубок было предложено большое количество наносителей. Наиболее обычными являются силикаты натрия и калия [7]. Однако Арденне предупреждает против применения Na_2SiO_3 для телевизоров, так как в этом случае экраны быстро разрушаются и буреют (рис. 237). По его мнению, в этом отношении K_2SiO_3 является более выгодным.

---

[1] Канад. пат. 373072 (1938).
[2] Австрал. пат. 100235 (1937).
[3] Герм. пат. 447043 (1927); также герм. пат. 665838 (1938).
[4] Герм. пат. 615315 (1935).
[5] Герм. пат. 402411, 402418 (1931).
[6] Герм. пат. 663990 (1938).
[7] Англ. пат. 402411 (1933); 421507 (1935); 482233 (1938); франц. пат. 766767 (1934).

Из других наносителей, дающих стекловидные пленки для приплавления, применимы еще бура, натрий-аммонийфосфат (дающий $NaPO_3$), по Четверикову борная кислота [1] (дающая B_2O_3). По патенту Мак-Кега и Рандалла [2]— кремневые эфиры. По патентам же Фритца и Рюттенауэра [3] для газосветных трубок рекомендуются H_3PO_4, H_3AsO_4, H_3SbO_4. Развитием этого является предложение [4] наносить люминофор на смеси борной и фосфорной кислот в ацетоновом растворе. По удалении ацетона, нагреванием при 450° образуется фосфат бора, являющийся закрепителем слоя. Наконец, по одному из последних патентов [5] для телевизорных экранов тоже рекомендуются в качестве наносителей эти три кислоты, но нанесение экрана следует производить в три слоя, первый с величиной частиц Zn_2SiO_4 1—10 μ, второй — 10—40 μ, третий — 40—80 μ.

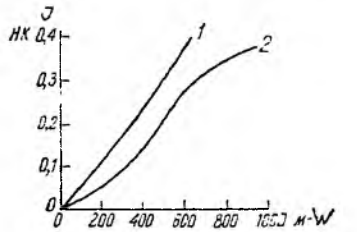


Рис. 237. Влияние метода нанесения $CaWO_4$ на свечение по Арденне.

1 — нанесение приплавлением; *2* — наноситель K_2SiO_3.

По другому патенту [6] предложено применять Zn_2SiO_4 величиной зерна 1—5 μ. По патенту Айгера [7] для люминесцентных ламп (№ **415**) применяют наноситель, состоящий из 19,3 *мл* насыщенного раствора H_3BO_3 в абсолютном CH_3OH, смешанного с 60 *мл* ацетона, 3,23 *мл* 85%-ной H_3PO_4. Смесь разбавляют 100 *мл* ацетона, обливают внутренность трубки, выливают избыток жидкости, всыпают тонкий порошок Cd_2SiO_4 или Zn_2SiO_4, а затем нагревают 15 мин. до $t° \approx 450°$ (см. патент).

Кроме того, рядом патентов предлагаются специальные приемы для уничтожения тех или иных дефектов. Так, для уничтожения загрязнений предлагается подвергать экраны длительной электронной бомбардировке [8]. С утомлением можно бороться мерами, аналогичными применяемым для уничтожения гасящего трибоэффекта, например нагреванием при 300—400° в течение нескольких часов. Особое внимание уделяется улучшению проводимости телевизорных экранов (снятию заряда). Для этого по Виктору [9] люминофор наносят на посеребренную поверхность, по Роговскому и Гроссеру вводят немного проводящего порошка. Этой же цели достигают по одному из патен-

---

[1] Сов. пат. 35897 (1934).
[2] Англ. пат. 476437 (1938); коллоидная SiO_2; англ. пат. 494105, (1938); герм. пат. 680002 (1939).
[3] Герм. пат. 616286, 638558 (1936); англ. пат. 460756, (1937); франц. пат. 807991 (1937).
[4] Франц. пат. 818067 (1938).
[5] Англ. пат. 468238 (1938); также 501624 (1939).
[6] Ам. пат. 2103032 (1937); для $CaWO_4$ 4—10μ см. англ. пат. 455583 (1936).
[7] Ам. пат. 2109984 (1938).
[8] Герм. пат. 605969 (1934).
[9] Англ. пат. 391887 (1933).

тов [1] обработкой поверхности экрана водной или алкогольной эмульсией серебра или на экране производят восстановление $AgNO_3$. По патенту Вилманиса и Хагедорна [2] это достигается введением в качестве цементатора серебряной соли акриловой кислоты, которая при полимеризации выделяет металлическое серебро. По другому патенту [3] этого достигают нанесением на люминофор (химическим методом или распылением в вакууме) тонкого слоя золота или цезия.

Для уничтожения ореолов, вызываемых чисто оптическими явлениями, Арденне [56] рекомендует экран делать из очень тонкого стекла ($\sim 0{,}1$ *мм*). Тогда он должен отстоять от дна телевизорной колбы. Можно также применять растворитель с малым коэфициентом преломления.

Для усиления светового эффекта Шретер [4] рекомендует пользоваться люминофором синего или фиолетового света, а между слоем люминофора и стеклом вводится промежуточный слой из флуоресцирующего уранового соединения или же борных люминофоров, возбуждаемых коротковолновым свечением основного люминофора. Для осциллографов по Руска и Кноллю иногда удобнее, несмотря на слабую светосилу, применять экран из уранового стекла, ввиду его меньшей чувствительности к возбуждению свечения от рассеянных электронов.

Все, что было сказано о телевизорных экранах, можно во многом перенести не только на осциллографы, применяемые для измерений, но и на газосветные трубки с люминесцирующими веществами (люминесцентные лампы). Некоторые патенты рекомендуют нанесение веществ на пористые поверхности [5]. Один из патентов прямо предлагает самый элементарный прием — внесение люминофора в трубку путем тщательного опыливания ее сердцевины, что производится энергичным встряхиванием [6].

Очень многое из вышесказанного остается верным и для более простых по изготовлению рентгеноэкранов. Во многих случаях могут быть применяемы специальные приемы, улучшающие работу экранов. Так по одному из патентов рекомендуется повышать световую отдачу путем введения рассеивающих свет белых окислов металлов (ZnO, MgO, TiO, даже Nb_2O_5 и др.) или же $CaCO_3$, $MgCO_3$ [7]. Затем для рентгеноэкранов рекомендуется подложка из веществ, пропускающих прямые рентгеновские лучи и задерживающих рассеянные. Для многих случаев требуется минимальное послесвечение, для чего предлагается отфильтровывать свет фосфоресценции от флуоресценции. Это может быть произведено путем дополнительного нанесения

---

[1] Герм. пат. 656926 (1948).
[2] Герм. пат. 644110 (1937).
[3] Англ. пат. 469419 (1938); франц. пат. 832005 (1938); другие методы — см. 104662 (1938); см. австрал. пат. 104662 (1938); родиевая подложка — австрал. пат. 105715 (1939); англ. пат. 501718 (1939).
[4] Герм. пат. 535163 (1931).
[5] Герм. пат. 536980 (1931); франц. пат. 689925 (1930).
[6] Англ. пат. 451717 (1936).
[7] Англ. пат. 441898 (1936); 479306 (1938); 494513 (1939).
[8] Англ. пат. 439870 (1936); ам. пат. 2076984 (1937); 2150966 (1939).

специального светофильтра, например для ZnS · Ag-кристалл-виолета в чистом виде или с толуидинблау, для ZnS · Cu-тартразин + + патенблау, для ZnCdS. $CdWO_4$-бриллиантгрюн. По другому способу 100 *г* люминофора смешивают с 0,1 *г* аурамина и 0,01 *г* бриллиантгрюна, что создает лучшую видимость (№ 416)[1].

Для некоторых же специальных целей (люминография) Штейнлауф рекомендует желатиновую пленку между двумя стеклами[2].

Нанесение же обычных экранов осуществляется значительно легче при помощи растворителя. Самым простым методом является полив эмульсии люминофора с наносителем на стекла, установленные точно горизонтально. Для малых поверхностей лучше края стекол предварительно отбортовывать. Полив на бумагу ручным методом не дает равномерных экранов, и для этого следует пользоваться методом переноса, подобно применяемым аналогичным методам в фотографии[3]. С этой целью полив производится на зеркальные стекла, предварительно хорошо мытые азотной кислотой и щелочью (подобно тому, как они подготавливаются для серебрения). Для получения легко снимающихся пленок в случае нитроцеллюлозных и тому подобных покрытий пользуются тонким слоем из каучукового лака, для желатинных же—коллоидионными. Впрочем, для целлулоидных пленок снятие со стекла не представляет особенных трудностей и без подслоя. Снятие производится путем тщательного подрезания экрана со всех четырех сторон острым ножом (лучше под водой). Затем, если нужно, экран наклеивается на картон, причем лицевой стороной служит сторона, обращенная к стеклу.

По патенту Булгач и Цитрин[4] стеклянная пластинка опускается в раствор ацетилцеллюлозы в ацетоне. По испарении последнего стекло поливается суспензией $CaWO_4$ в нитроцеллюлозном или целлулоидном лаке, сделанном на смеси алкоголя и амилацетата, и после высыхания пленка с люминофором снимается. Для чувствительных к влаге веществ типа H_3BO_3 нанесение производится между двумя стеклами посредством эмульсии на канадском бальзаме.

Для нанесения светящихся составов постоянного действия рекомендуется применение подслоя с нерадиоактивным люминофором, что увеличивает и жизнь и качество экрана.

Весьма существенным качеством экранов, оказывающим значительное влияние на характеристики свечения, является толщина экрана, обычно, однако, выражаемая не в миллиметрах, а в миллиграммах на квадратный сантиметр или в гюблях (граммах на квадратный метр). О зависимости интенсивности свечения от оптических свойств люминофора при его нанесении—см. работу Мукопадья [299], показавшего что интенсивность излучения слоя увеличивается с увеличением показателя преломления наносителя. При этом смешанные кристаллы ZnCdS с длинноволновыми полосами излучения выгоднее чистого ZnS. Когда каждое зерно экрана состоит из

[1] Англ. пат. 446765 (1932).
[2] Герм. пат. 487625 (1929).
[3] В. А. Ф а а с, Светофильтры, стр. 59—64, Кинофотоиздат (1936).
[4] Авт. свидет. СССР 44785 (1935).

центра люминесценции и неактивного наполнителя, для диаметра частицы существует некоторый минимум, так что отношение объема центра к объему наполнителя должно быть возможно велико. Для Zn_2SiO_4 при возбуждении катодными лучами минимальный диаметр зерна равен 0,77 μ.

Вообще следует отметить, что галогениды и борные люминофоры легче возбуждаются в более толстых слоях, чем мелкокристаллические люминофоры (RS). Так, для CaS · Bi по Ленарду [12] светосумма увеличивается пропорционально толщине слоя до достижения величины 0,014 *мм*. Дальше при увеличении толщины достигается предел. Слой в 1 *мм* толщины поэтому имеет светосумму всего лишь в 5,7 раза больше, чем слой в 0,01 *мм*. Однако при этом сильно

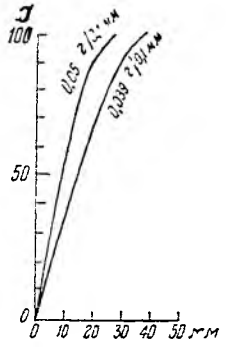


Рис. 238. Зависимость свечения светящихся составов постоянного действия (ZnS · Cu + Ra) от толщины слоя по Беридту-Бару.

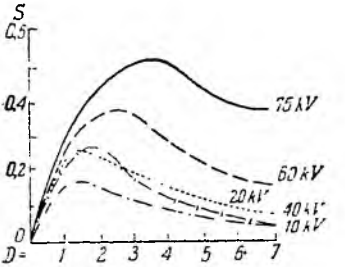


Рис. 239. Зависимость плотности почернения от плотности экрана и напряжения для катодолюминесценции ZnS · Ag по Боррису и Кноллю.

увеличивается время, необходимое для полного возбуждения. Для слоя менее чем 0,1 *мм* достаточно 1 мин., для 0,15 *мм* — 4 мин., для 0,17 *мм* — 20 мин. Приведенные данные характеризуют глубину проникновения возбуждающей энергии. Поэтому для практических целей во многих случаях бывает достаточна толщина слоя в 0,1 *мм*. Для особо длительных экранов достаточна толщина слоя не свыше 1 *мм*. О влиянии толщины слоя при светящихся составах постоянного действия Бар приводит следующие данные [6]. При очень тонких слоях наблюдается увеличение интенсивности с утолщением слоя люминофора, достигающее максимума при толщине, близкой к 1 *мм*. Эта зависимость несколько усложняется от способности ZnS абсорбировать свет. При увеличении этой способности более тонкие слои дают лучший световой эффект (рис. 238).

Практически же толщина в 0,5 *мм* вполне достаточна для 100% использования светосилы состава.

Что же касается рентгеноэкранов, особенно усиливающих, то Кирхнер [64] указывает, что увеличение толщины слоя свыше 0,2 *мм* не дает практически дальнейшего усиления. Для ZnS · Ag эти зависимости были изучены Боррисом и Кноллем [57] при раз-

ных вольтажах (рис. 239—240). Из кривых видно, что наилучшее почернение происходит при плотности нанесения около 2—4 *мг/см*^{2} и с повышением вольтажа плотность должна увеличиваться; это обстоятельство весьма существенно для расчета медицинских и промышленных рентгеноэкранов.

Весьма существенным для рентгеноэкранов является то, что зачастую практически используется, особенно в усилительных экранах, не передняя сторона, обращенная к источнику возбуждения, а задняя. В этом случае спектральное распределение интенсивностей по Функу и Штепсу [205] (рис. 241) несколько меняется, хотя максимум остается тот же самый.

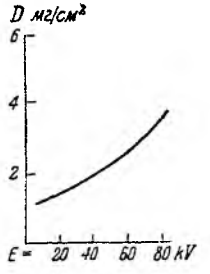


Рис. 240. Зависимость силы света ZnS · Ag экрана от толщины слоя и вольтажа по Боррису и Кноллю.

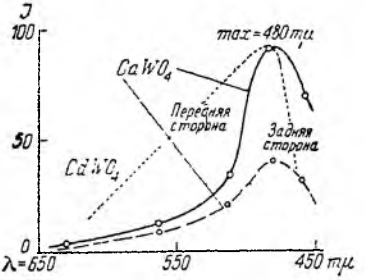


Рис. 241. Зависимость спектра рентгенолюминесценции $CaWO_4$ и $CdWO_4$ от расположения экрана по Функу, Штепсу и Арденне.

Специальным случаем следует считать нанесение экранов для счета α-частиц. В этом случае люминофор не должен обладать собственной триболюминесценцией, что по Гайгеру замечается при нанесении на лаке. Поэтому в качестве наносителя применяют касторовое масло [24].

§ 3. Светящиеся массы

Помимо всех ранее указанных методов нанесения, вполне возможно также смешивать люминофоры с пластическими массами и прессовать или иными способами изготовлять целиком светящиеся предметы [24]. Следует, однако, отметить, что подобного рода метод неэкономно расходует дорогие люминофоры.

Из таких методов можно отметить патент Ванино [1], по которому светящиеся массы получаются осторожным сплавлением люминофора с калийной селитрой. По патенту Параде и др. [2] для этих целей употребляют ZnS с целлоном, галалитом, желатином и т. п. Можно получить светящиеся предметы по следующей рецептуре (**№ 417**): 0,1 *г* люминофора смешивают с 1,0 *г* $BaSO_4$ и 10 *мл* растворимого стекла и сушат при 100°. Ротшильд рекомендует смешивать люминофор с равными частями парафина (или церезина) и полимеризованным льня-

[1] Герм. пат. 187194 (1905).
[2] Герм. пат. 311500 (1919).

ным маслом, и эту расплавленную массу отливать в формы. По одному из патентов рекомендуется смешивать люминофор с цементом и по затвердевании последнего для стойкости предмет пропитывать парафином. Применимы также полистирол и другие пластмассы [1].

В качестве примера рецепта с каучуковым наносителем приводятся данные одного британского патента [2] (№ 418): 1000 ч. CaS люминофора смешиваются с 1 ч. $Ca_3(PO_4)_2$, 20 ч. $CaSO_4$ и 100 ч. каучукового раствора.

По данным фирмы Texwerk хорошие результаты получаются при внесении светящихся красок в вулканизированную массу из масел, ворвани или каучука с применением в качестве вулканизатора хлористой серы. При этом по данным фирмы люминофоры не изменяются. Для этого (№ 419) берут 50,0 *г* светлой рафинированной ворвани и 18,0 *г* MgO и размешивают в однородную массу. 4,0 *г* этой пасты смешивают с 23,35 *г* светлой рафинированной ворвани, 1,0 *г* вазелинового масла и 2,1 *мл* S_2Cl_2. По охлаждении добавляют еще 3 *мл* S_2Cl_2. Затем полученную смесь замешивают с нужным количеством люминофора.

Из бумажной массы получают светящиеся предметы смешением (№ 420) 10 ч. воды, 40 ч. бумажной массы, 10 ч. люминофора, 1 ч. желатины и 2 ч. $K_2Cr_2O_7$. По одному из патентов [3] применяют прозрачный продукт конденсации мочевины с формальдегидом.

Светящиеся карандаши (белая пастель) получают при смешении мела с подходящим люминофором (например ZnS · Cu) и формованием мягких палочек при помощи цементатора.

По патенту Якоба [4] фосфоресцирующие синтетические смолы на основе RS получаются при смешении люминофоров с казеинатами натрия или калия и крахмалом, с последующим введением этой смеси непосредственно в фенолальдегидную конденсацию.

Глава XXIII

СВЕТОВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНОФОРОВ

Прежде чем перейти к изложению вопроса о применении люминофоров, остановимся вкратце на требованиях, предъявляемых к люминофорам.

Имеющиеся указания чрезвычайно скудны и в основном относятся лишь к светящимся составам постоянного действия. Они основаны на технических условиях Морского департамента США и Британского адмиралтейства. Оценка производится, главным образом, по количеству элементарного Ra, приходящегося на 1 *г* ZnS. По американским требованиям оно должно составлять 0,215 *мг* и спадение

[1] Ам. пат. 1342767 (1920); франц. пат. 693844 (1930) (рецепты с целлулоидом).
[2] Англ. пат. 20038 (1915); также герм. пат. 300270 (1917).
[3] Франц. пат. 46908, доп. к 802627 (1937).
[4] Бельг. пат. 423528 (1938).

интенсивности свечения через 130 дней после изготовления не должно превышать 50% и через 500 дней 22%. Английские требования исходят из более высокого содержания радия (0,235 *мг*) и интенсивности свечения приблизительно около 0,04 футосвечи [180].

Дорсей предложил яркость светящихся составов постоянного действия выражать в микроламбертах. Один микроламберт соответствует 0,00318 свечи на 1 $м^2$. Брит. стандарт *BS/AR* 18 см. [181].

П. М. Тиходеев («Световые измерения в светотехнике», ОНТИ, 1936, стр. 34) предлагает для светящихся составов постоянного действия световые измерения относить к единице массы — грамму — и выражать в стильбах на один грамм. Для светящихся же составов временного действия Тиходеев предлагает находить яркостную плотность световой энергии в стильб-секундах. Однако стильб — чересчур крупная величина для этих целей и поэтому удобнее было бы пользоваться микростильбом ($\mu Sb = 10^{-6}$ sb). Затем при светящихся составах временного действия необходимо учитывать постепенное убывание яркости.

Поэтому для определения средней действительной яркости свечения необходимо знать закон затухания и выбрать какой-то интервал времени, приемлемый для практического использования. Затухание большинства применяемых люминофоров подчиняется либо экспоненциальному, либо же гиперболическому закону.

Средняя продолжительность свечения для люминофоров, затухающих по экспоненциальному закону, принимается обычно равной

$$\tau = \frac{1}{\alpha}. \tag{52}$$

Для долго светящих люминофоров, затухающих по гиперболическому закону, более рационально применять среднюю продолжительность свечения равной времени высвечивания половины светосуммы, а начальной интенсивностью свечения I_0 считать величину, экспериментально определяемую через 10 сек. по окончании облучения. Выбору интервалов и более точному определению практически важных точек должны быть посвящены специальные исследования.

Однако определение этих величин связано с применимостью закона Ламберта. Последний, как известно, характеризуется зависимостью силы света от направления:

$$I_\Theta = I_0 \cos \Theta, \tag{53}$$

где Θ — угол, под которым видно излучающее тело,

I_0 — сила света в направлении по нормали к источнику света.

Интенсивность излучения от каждого люминесцирующего объема не зависит от направления (закон Ломмеля). Отсюда, например, следует, что яркость поверхности должна удваиваться, если кажущаяся площадь при боковом наблюдении уменьшается вдвое (рис. 242).

Вследствие многократного отражения и рассеяния для практически употребляемых твердых люминофоров закон Ломелля в вышеуказанной элементарной форме не может быть применен. О фор-

мулах расчета светового потока люминесцентных ламп и трубок — см. статьи Дюнуайе [1].

Измерения силы света и яркости фотолюминофоров, выраженные в общепринятых единицах, довольно редки. Например, Гюнц [226] опять-таки по отношению к ZnS указывает для различных препаратов ZnCdS · Cu следующие данные (табл. 82).

Таким образом, нет еще установившегося мнения о выборе для люминофоров тех или иных световых характеристик. Еще хуже обстоит дело с цветовыми характеристиками, в то время как почти все люминофоры являются гетерохромными источниками света. С учетом практических требований, предъявляемых вообще к люминофорам, можно было бы предложить в качестве характеристик их следующие:

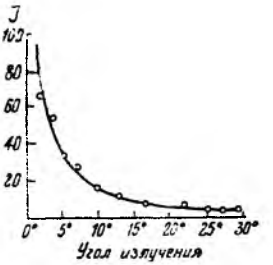


Рис. 242. Изменение яркости люминесценции от угла излучения по Вуду.

А. Для самих люминофоров

1. *Поверхностная яркость свечения*

$$B_s = \frac{I}{S} \mu \text{ sb}.$$

Определения производятся для «бесконечно толстого слоя» люминофора с диаметром частиц 0,01 *мм*, полученного равномерным осаждением методом седиментации в инертной по отношению к люминофору среде (например бензол).

Таблица 82

Энергетические характеристики ZnS-Cu- и ZnCdS-Cu-люминофоров по Гюнцу

Характеристика	Люминофор			
	$ZnS \cdot Cu_{0,001}$	$Zn_{88}Cd_{12}S_{100} \cdot Cu_{0,001}$	$Zn_{80}Cd_{20}S_{100} \cdot Cu_{0,001}$	$Zn_{70}Cd_{30}S_{100}Cu_{0,001}$
Полная световая энергия, микростильб-секунды	24774	19770	10268	4701
Эффективность действия света	0 755	0.773	0 714	0 605
Истинная световая энергия	3:813	25576	144 2	714(
Световая энергия, эрг	6178	5203	2940	1528
Световая энергия на 1 *г*, малая калория	0 0035	0 0027	0.0015	0,0008
Световая энергия для 1 *г* активатора, большая калория	22,5	17,6	9,9	5,1
Световая энергия на 1 атом активатора, квант	0.42	0,34	0,20	0.11

[1] L. Dunoyer, C. r. **207**, 1095 (1938); **208**, 93 (1939), а также P. Laine, R. Servant, C. r. **208**, 275 (1939).

а) Для катодолюминофоров и рентгенолюминофоров визуального наблюдения определение поверхностной яркости производится в зависимости от времени высвечивания по двум точкам:
в процессе возбуждения

$$B_s^{t=0},$$

спустя $^1/_{25}$ сек. по окончании возбуждения

$$B_s^{t=0{,}04\text{ сек.}}.$$

б) Для светящихся составов временного действия определение зависимости от времени высвечивания производится по четырем точкам:
через 10 сек. по прекращении облучения

$$B_s^{t=10\text{ сек.}},$$

через 100 сек. по прекращении облучения

$$B_s^{t=100\text{ сек.}},$$

через 250 сек. по прекращении облучения

$$B_s^{t=250\text{ сек.}},$$

через 500 сек. по прекращении облучения

$$B_s^{t=500\text{ сек.}}.$$

в) Для светящихся составов постоянного действия определения зависимости яркости от времени действия производятся:
через 10 дней по изготовлении

$$B_s^{t=10\text{ дн.}},$$

через 300 дней по изготовлении

$$B_s^{t=300\text{ дн.}},$$

через 1000 дней по изготовлении

$$B_s^{t=1000\text{ дн.}}.$$

2. *Доминирующая длина волны излучения* λ в $m\mu$ как первая характеристика цветности определяется колориметром (проще всего фотоэлектрическим).

3. *Яркостная чистота цвета* в процентах для излучения с доминирующей длиной волны — вторая характеристика цветности [1].

Б. Для люминесцирующих слоев (покрытий)

4. *Объемная яркость* свечения

$$B_v = \frac{B_s}{h},$$

[1] О цветности см. Н. Т. Федоров, Общее цветоведение (1939).

выражаемая в микростильбах на миллиметр толщины слоя люминофора, нанесенного на подложку (как при помощи наносителя, так и без него, в зависимости от применения), в условиях практического применения. Порядок определения для разных типов люминофоров такой же, как и для поверхностной плотности свечения.

Для светящихся составов временного действия важной характеристикой также является отношение яркости люминофора для выбранного момента к начальной. Для принятых ранее точек (100, 250, 500 сек.) имеем:

5. *Коэфициент затухания:*

$$\text{а)}\ \gamma_{100} = \frac{B_s^{t=100\,s}}{B_s^{t=10\,s}},$$

$$\text{б)}\ \gamma_{250} = \frac{B_s^{t=250\,s}}{B_s^{t=10\,s}},$$

$$\text{в)}\ \gamma_{500} = \frac{B_s^{t=500\,s}}{B_s^{t=10\,s}}.$$

Эти коэфициенты можно, например, выражать в процентах. Ими практически более удобно пользоваться, чем, например, константой α, труднее определяемой и зависящей от ряда моментов.

Для катодо- и рентгенолюминофоров фотографической регистрации, кроме того, весьма важными практическими характеристиками являются плотность почернения (D) фотоматериалов и фактор усиления (для усиливающих рентгеноэкранов). Эти характеристики прежде всего зависят от характеристик самих фотоматериалов:

а) общей чувствительности фотоматериалов,

б) спектральной чувствительности их,

в) времени действия и интенсивности освещения (значение константы Шварцшильда).

Значение этих характеристик может быть найдено в руководствах по сенситометрии [1]. Поэтому для контроля необходимо работать с проверенными фотоматериалами одинакового качества. Время экспозиции определяется условиями практического применения люминофора, но при желании может быть установлено равным 10 сек. при контакте слой к слою. Проявление производится стандартным парамидофеноловым проявителем в нормальных условиях (см. руководства по сенситометрии). Плотность почернения определяется по денситометру. Помимо того, необходима стандартизация напряжения, а для рентгенолюминофоров — и материала антикатода. Это же относится и к определениям яркостей (см. выше). Качество люминофора, таким образом, будет определяться следующими показателями:

---

[1] Сольский и Шеберстов, Практическая сенситометрия, ГОНТИ (1937).

а) *плотностью почернения* $D_{сум}$;
б) *фактором усиления по времени*

$$V_t = \frac{t_0}{t_m}, \tag{54}$$

где t_0 — время для нормальной экспозиции без экрана,
t_m — время для нормальной экспозиции с экраном;
в) фактором усиления по плотности

$$V_D = \frac{D_{сум} - D_0}{D_0}, \tag{55}$$

что дает более точные результаты,
где $D_{сум}$ — плотность почернения при действии экрана,
D_0 — плотность почернения без применения экрана (только с одним стеклом — смытая фотопластинка или пленка, в случае пользования ими) при одинаковом времени экспозиции.

Следующей характеристикой, имеющей большое теоретическое значение, является *световая отдача*. Последняя, как известно, определяется отношением светового потока F (выражаемого в люменах) к энергетическому потоку (выражаемому в ваттах), т. е.

$$K = \frac{F}{\Phi}. \tag{56}$$

Значение световой отдачи зависит от доминирующей длины волны излучаемого света. Если через K_{555}^{max} обозначить максимальную, теоретически возможную, величину световой отдачи для излучения с длиной волны, отвечающей максимуму чувствительности человеческого глаза ($\lambda = 555$ mμ), то максимально возможная световая отдача для света с другой длиной волны ($\lambda = x$ mμ) будет равна

$$K_x^{max} = K_{555}^{max} \cdot V_x, \tag{57}$$

где V_x есть коэфициент относительной видимости для данной (доминирующей) длины волны с $\lambda = x$ mμ. Значение K_{555}^{max} по одним определениям лежит в пределе 621—625 lm/W, по другим — значительно выше: 690 lm/W. Мы будем принимать первую цифру. Данные для V_x приведены в табл. 83.

Для сложного белого света, имеющего кривую спектрального распределения, отвечающую кривой чувствительности глаза, максимальная световая отдача будет равна 248 lm/W при K_{555}^{max}.

Зная световую отдачу люминофора K_i и максимальную световую отдачу для света с длиной волны, отвечающей доминирующей волне излучения люминофора, можно высчитать световой *коэфициент полезного действия люминофора*:

$$C = \frac{K_i}{K_{max}}. \tag{58}$$

От светового коэфициента полезного действия следует отличать *энергетический коэфициент* полезного действия.

Таблица 83

Значения коэфициентов относительной видности

λ, mμ	v_λ	λ, mμ	v_λ	λ, mμ	v_λ	λ, mμ	v_λ
380	$40\cdot10^{-6}$	475	0,113	580	0,870	680	0 017
385	$64\cdot10^{-6}$	480	0,139	585	0.816	685	0,012
390	$12\cdot10^{-5}$	485	0,169	590	0.757	690	$82\cdot10^{-4}$
395	$21\cdot10^{-5}$	490	0,208	595	0,694	695	$57\cdot10^{-4}$
400	$40\cdot10^{-5}$	495	0,259	600	0.631	700	$41\cdot10^{-4}$
405	$64\cdot10^{-5}$	500	0,323	605	0.567	705	$29\cdot10^{-4}$
410	$12\cdot10^{-4}$	505	0,407	610	0.503	710	$21\cdot10^{-4}$
415	$22\cdot10^{-4}$	510	0,503	615	0,441	715	$15\cdot10^{-4}$
420	$40\cdot10^{-4}$	515	0,608	620	0,381	720	$10\cdot10^{-4}$
425	$73\cdot10^{-4}$	520	0,710	625	0,321	725	$74\cdot10^{-5}$
430	0,012	525	0,793	630	0,265	730	$52\cdot10^{-5}$
435	0,017	530	0.862	635	0,217	735	$36\cdot10^{-5}$
440	0,023	535	0,914	640	0,175	740	$25\cdot10^{-5}$
445	0,030	540	0.954	645	0,138	745	$17\cdot10^{-5}$
450	0,038	545	0.980	650	0,107	750	$12\cdot10^{-5}$
455	0,048	550	0,995	655	0,082	755	$84\cdot10^{-6}$
460	0,060	555	1,000	660	0,061	760	$60\cdot10^{-6}$
465	0,074	560	0.995	665	0,045	765	$42\cdot10^{-6}$
470	0,091	565	0,979	670	0,032	770	$30\cdot10^{-6}$
		570	0,952	675	0.023		
		575	0,915				

Последний представляет собою отношение всего количества выделяемой световой энергии к затраченной, без учета коэфициентов относительной видимости.

Вследствие неприменимости закона Ламберта для излучения люминофоров, более *удобно* определение качества их по *удельной световой мощности*, т. е. по количеству ватт энергии, приходящихся на одну свечу. Иногда пользуются и обратной величиной (*световой выход*). Так как в германских работах встречается вместо международной свечи свеча Гефнера (НК), то следует учитывать, что

$$1\ \text{св} = 1{,}11\ \text{НК};$$

$$1\ \text{НК} = 0{,}9\ \text{св}.$$

Данные обо всех этих характеристиках немногочисленны. Так, для мгновенного процесса найден коэфициент полезного действия при возбуждении светом $\lambda = 365$ mμ для $ZnS \cdot Cu = 80\%$, для $CaS \cdot Bi$ при $\lambda = 435$ mμ $= 15\%$, для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ при $\lambda = 365$ mμ менее 10%, при 250—300 mμ около 20%, с возрастанием для более глубокого ультрафиолета. Вообще светящиеся составы в среднем дают свечение порядка 10^{-5} НК на 1 $см^2$.

Риль и Вольф [484] сообщают, что для некоторых образцов ZnS при освещении ртутной лампой через черное увиолевое стекло, при мощности в несколько сот ватт, на расстоянии нескольких метров яркость свечения достигает 10^{-3} — 10^{-5} стильба.

По данным, приводимым Шретером [389], люминофор H_3BO_3-флуоресцеин имеет яркость $2 \cdot 10^{-4}$ НК/$см^2$, хемилюминесценция же силикона 10^{-3} НК/$см^2$. Для сульфидов щелочноземельных металлов по Гельгофу и Шерингу максимальная яркость равна $11 \cdot 10^{-6}$ НК/$см^2$.

Следует упомянуть, что Гуревич и Чахров [103], определяя выход света флуоресценции уранил-калийсульфата, считают, что в театрах требуется ультрафиолетовая освещенность порядка $5 \cdot 10^{-6}$ W/$см^2$, при обычных же дуговых установках можно иметь освещенность в $4 \cdot 10^2$ раз сильнее, чем нужно. Световой выход для флуоресценции уранил-калийсульфата от ультрафиолетовых лучей в пределе достигает 194—200 lm/W, или, учитывая побочное поглощение ультрафиолетовых лучей, имеем абсолютный выход равный 260—300 lm/W, откуда коэфициент полезного действия равен 0,72—0,80.

Для катодолюминесценции Эрнст [192] нашел, что у $CaS \cdot Bi \cdot n$ около $^1/_6$ энергии медленных катодных лучей при потенциале в несколько тысяч вольт преобразовывается в свечение люминесценции. Для лучей более быстрых, например со скоростью $^1/_3 \frac{C}{N}$ (c—скорость света), эта величина не превышает $^1/_{10}$.

Для одного цинксульфидного люминофора М. Кнолль [259] нашел при $U = 80$ kV, $i = 0{,}0072$ А/$см^2$, силе света 5,2 НК/W (свечей Гефнера на 1 ватт), B=3 стильбам и полном световом потоке 9,4 lm коэфициент полезного действия немногим более 2%. Роговский и Рюлеман [321] для другого образца ZnS нашли несколько большие величины при $U = 55$ kV; $i = 78$ mA/$см^2$; $F = 150$ lm. Отсюда световой выход получился равным 35 lm/W, т. е. полезное действие не свыше 10%. Эти соотношения остаются в силе для довольно широкого диапазона напряжений (0,4—80 kA). Арденне [139] для $CdWO_4$ при напряжениях в 2300 и 4000 V получал для светящегося пятна суммарную интенсивность 3 свечи, для ZnS при 4000 V $I = 2$ НК и 20 000 V $I = 1$ НК. При площади 25 $см^2$ это соответствует 0,12 sb. Шретер [389] сообщает, что эту величину удалось удесятерить.

Для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ Шнабель [387] получал при 60 kV до 120 НК и яркости порядка 12 000 sb. Эта яркость лишь немногим уступает яркости вольтовой дуги. Зворыкин [40] сообщает, что он получал $\approx 1{,}8$—$2{,}7\%$ при расчете на максимальную световую отдачу 690 lm/W. Выход растет с повышением напряжения и в интервале 1,8 —6 kV поднимается от 1,0 до 2,5 НК/W, после чего остается постоянным [20]. Шерер и Рюбзаат [369] получили для ZnS яркость 120 НК при 30—80 kV и 1—$40 \cdot 10^{-5}$ А.

Кордацкий, Шлееде и Шретер [261] определяли экономичность некоторых катодолюминофоров с мгновенным процессом при низких напряжениях (439,0 V) и сравнивали ее с обычными источни-

ками света. В своих выводах они указывают экономичность энергетическую, фотометрическую и техническую, т. е. энергетический к. п. д., световой к. п. д. и световую отдачу в люменах на ватт. Кроме того, еще указывается сила света с единицы поверхности (яркость). Все данные в свечах и люменах Гефнера (табл. 84). Следует отметить, что вообще в телевидении удельная нагрузка в среднем составляет $1 \cdot 10^{-3} — 10^{-4}$ W/см².

Таблица 84

Световые характеристики катодолюминофоров по Арденне, Кордацкому, Шлееде и Шретеру

№ по пор.	Источники света	Сила тока	Яркость, 10^{-6} НК/см²	Коэффициент полезного действия		Световая отдача	
				энергетический	световой	по Кордацкому, НК/W (200 V)	по Арденне, НКlm/W (1000 V)
1	ZnS·Cu	0.001069 mA	287	1.5	1	0.6	—
2	ZnS·Ag	0.000012 A/см²	—	—	—	—	1.75
3	ZnS·Ni	0 000012 A/см²	—	—	—	—	2,05
4	ZnCdS·Cu	0.004800 mA	1060	1.019	0,8	0.5	1,44
5	Zn_2SiO_4·Mn	0,010690 mA	608	0.26	0.21	0,13	0.43—0.77
6	Zn_2SiO_4·Cu	0.000012 A/см²	—	—	—	—	0,43
7	Mg_2SiO_4·Mn	0.000012 A/см²	—	—	—	—	0,15
8	$CaWO_4$	0.000012 A/см²	—	—	—	—	0.21
9	$CdWO_4$	0,000012 A/см²	—	—	—	—	0.08
10	MgS·Ce	0,007780 mA	330	0.21	0.15	0.1	—
11	CaSrS·Bi	0.010240 mA	124	0,089	0 049	0 03	—
12	Угольная лампа	—	—	3	0.4	0,3	—
13	Вольфрамовая лампа	—	—	8	1.7	0.9	—
14	Нитра-лампа	—	—	14	2.8	2.0	—

Кусталь [3], пользуясь безэлектродным разрядом, получал свечение, дающее до 30 свечей на ватт энергии, но, к сожалению, это свечение недостаточно ярко. CaS · Mn при 30 kV дает к. п. д. $\approx$ $\approx 10\%$. Поведение люминофоров при $U > 100$ kV еще неизвестно [20].

Световой выход у каналовых лучей и α-лучей порядка, 0,1—3%, например, для ZnS · Cu при α-лучах и RaEm $\approx 1{,}5\%$ для SrS · Bi от каналовых лучей 0,1—0,2%. Для технических светящихся составов постоянного действия он может достигать до 15% [20].

Очень невелики выходы при рентгенолюминесценции. По наблюдениям Гертнера [206] над экранами из $CdWO_4$, отношение излученной в видимой части энергии к энергии рентгеновых лучей (при 90 kV), составляет на 1 см² 0,0027, что дает при 50% поглощенных экраном лучей к. п. д. порядка 0,54%.

Следующим весьма существенным, чисто теоретическим показателем является *коэфициент экономии*, о котором вкратце упомянуто в общей части. Эта величина выражается отношением длины волны возбуждающего света к длине волны излученного, т. е.

$$\varepsilon = \frac{\lambda_e}{\lambda_m}, \qquad 59)$$

где λ_e — длина волны возбуждающего света, λ_m — длина волны излучения люминофора.

От коэфициента экономии следует отличать *квантовый выход*, определяющий число квантов излучения люминофоров, выделившихся на один квант абсорбированной энергии. В очень многих случаях коэфициент экономии близок к единице. Так, для CaS · Biα с длиной волны излучения $\lambda = 440$ mμ, возбуждения $\lambda\lambda = 366$ и 435 mμ, коэфициент экономии соответственно равен $\varepsilon_1 = 0{,}82$ и $\varepsilon_2 = 0{,}97$; для CaS · Cuα $\lambda = 525$ mμ, $\varepsilon = 0{,}64$, $\varepsilon_1 = 0{,}76$ и для ZnS · Cu $\lambda = 515$ mμ, $\varepsilon_1 = 0{,}73$, $\varepsilon_2 = 0{,}84$.

Для мгновенного процесса у галогенидов щелочных металлов $\varepsilon \approx 50\%$, исключая KCl · Tl, где $\varepsilon \approx 80\%$. У последнего ε для длительного процесса $\approx 0{,}5$—$3{,}5\%$ [20].

Глава XXIV

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ

§ 1. Общие принципы применения люминофоров

На основании имеющегося достаточно обширного материала можно схематизировать случаи практического применения люминофоров следующим образом.

А. Светоэксплоатационные применения люминофоров

I. *Использование люминофоров для получения света (фотолюминофоры, радиолюминофоры).*

1) Предметы широкого потребления [1], светящиеся мелкие предметы личного и общественного пользования, игрушки, ткани и т. п.

2) Украшения личного пользования искусственные, поделочные светящиеся камни, эмали и т. п.

3) Сценическое искусство — светящийся гримм, реквизит, декорации, монтажи и т. п.

4) Живопись светящимися красками — светящиеся картины, рисунки и т. п.

5) Полиграфическое искусство — светящиеся открытки, картины, переплеты и т. п.

---

[1] См., например, франц. пат. 750955 (1933); указатели и т. п. Герм. пат. 324015 (1918); 325790 (1920); 452986 (1925); 474736 (1928).

6) Художественная керамика и скульптура — светящиеся фарфоровые, стеклянные и тому подобные изделия, светящаяся скульптура и т. д.

7) Строительное дело и архитектура— светящийся облицовочный и декоративный материал и т. п.

8) Реклама.

9) Газокалильные ауэровские колпачки.

10) Применение в промышленности и технике:

а) техника безопасности — фосфоресцентные лампы и т. п.;

б) измерительные приборы и указатели;

в) электротехника — люминесцирующие электролампы (накаливания и разрядные), светящаяся арматура;

г) освещение фотолабораторий.

11) Применения на транспорте:

а) наземный транспорт — светящиеся автомобили, потолки вагонов, электровозов и т. п.; светящиеся дорожные указатели и т. п.;

б) водный транспорт — светящиеся буи и т. п.;

в) воздушный транспорт [20] — светящееся оборудование самолетных кабин и т. п.

12) Применения в военном деле:

а) светящиеся прицелы, мушки и прочие приборы;

б) светящиеся лупы, карты, полевые лампы и прочие предметы штабной и полевой работы;

в) освещение газоубежищ.

II. *Косвенное использование люминофоров*

1) Применения в медицине:

а) определение чувствительности глаз к темноте (фотолюминофоры);

б) облучение кожи безвредным ультрафиолетом (катодолюминофоры), предохранение от ультрафиолета (фотолюминофоры) [1];

в) обезвреживание от бактерий (фотолюминофоры);

г) рентгенодиагностика (рентгенолюминофоры).

2) Применение в сельском хозяйстве (фотолюминофоры) — светящиеся липкие составы для виноградной моли и т. п. [2].

3) Применения в рентгенотехнике (рентгенолюминофоры) — просвечивающие рентгеноэкраны, усиливающие рентгеноэкраны, люминесцирующие рентгенопластинки. Рентгенокинематография.

4) Применение в фототехнике (фотолюминофоры)— фосфорография, люминография, копировальные и множительные процессы, сенситометрия.

5) Применения в электротехнике (катодолюминофоры) — измерительные приборы (осциллографы), экраны для телевизоров.

6) Применение для научных целей: а) астрономические инструменты и карты, б) фотометрия.

---

[1] Франц. пат. 632356 (1928).

[2] Герм. пат. 183296 (1905); 254871 (1911); 262871 (1913); 262381 (1913); 273005 (1914); 346372 (1920); 400225 (1922); 443590 (1926); 481187 (1928).

Б. Применение люминофоров как индикаторов

I. *Использование процессов с естественным затуханием*

1) Люминесцентные реакции.
2) Люминесцентный анализ (ультрафиолетовый).
3) Спектральный катодолюминесцентный анализ.
4) Открытие ультрафиолетовых и рентгенолучей.
5) Счет α-частиц и H-частиц.
6) Люминесцентный рентгеноанализ по Вешу.
7) Люминесцирующие зонды для исследований разрядов в газах.

II. *Использование процессов вынужденного затухания*

1) Применения в промышленности — определение нагретых участков [1].

2) Применения в военном деле — связь на инфракрасных лучах.

3) Применения для научных целей — инфракрасная фотофосфография.

Как можно судить по этому, далеко не полному перечню, дать полное описание применения люминофоров в рамках этой книги не представляется возможным.

В. Л. Левшин в своей книге «Светящиеся составы» указывает, что так как прямой солнечный свет создает освещенность около 10 000 люксов, а оптимальная освещенность для большинства работ равна 20 люксам, то при равномерном распределении энергии, падающей в течение 15 сек., можно было бы создать достаточную освещенность на круглые сутки. Основное затруднение для использования люминофоров с этой целью заключается в том, что они не обладают достаточной емкостью по отношению к аккумулируемой энергии. Количество энергии, подводимое солнечной радиацией к 1 $см^2$ поверхности и необходимое для возбуждения 1,0 г ZnS-люминофора до предела, подводится во время менее чем 0,1 сек. Вторым недостатком является неэкономичность светоотдачи люминофора во времени—очень яркое свечение в начале процесса при слабом излучении в конце.

По поводу светящихся составов временного действия Риль и Вольф [484] высказываются в еще более категорической форме. Они указывают, что 1 $м^2$ светящейся поверхности обладает ничтожным запасом энергии, порядка 0,01 люменчаса, почему пока что имеющиеся люминофоры для полного освещения пространства мало применимы.

Рулло [21] в своей брошюре приводит данные о высвечивании ZnS-, ZnCdS-, CaS- и SrS-люминофоров, определенные им при помощи довольно простого прибора (микронитометра). Кривые затухания приведены на рис. 243. Из них видно, что наиболее ярок в длительном послесвечении SrS · Bi, что вполне сходится с данными Вольфа и Риля [483] (стр. 185). Из его данных наиболее интересны цифры спадения яркости фосфоресценции в μsb через длительные промежутки времени (часы).

[1] Герм. пат. 571076 (1933).

Таблица 85

Затухание фосфоров по Рулло

Время в часах	0,5	1	1.5	4	5	6	7
CaS·Bi	~0.03	~0,02	~0,01	~0,008	~0,003	~0,003	~0.003
SrS·Bi	~0,2	~0,1	~0 07	~0,05	~0,02	~0.02	~0,02
ZnS·Cu зеленый . . .	~0,09	~0.04	~0,01	~0.005	~0,003	~0,003	<0.001
ZnCdS·Cu желтый . .	~0.07	~0,03	~0,02	~0,005	~0,002	~0.002	<0.001
ZnCdS·Cu оранжевый .	~0.005	~0,001	~0	—	—	—	—

Приведенные данные округлены. Отметим, что абсолютный порог чувствительности человеческого глаза близок к $5 \cdot 10^{-9}$ lx $\sim 10^{-7}$ μsb).

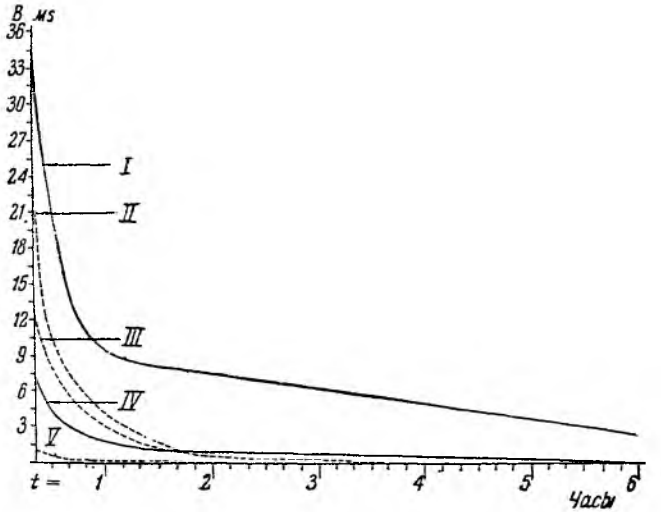


Рис. 243. Кривые затухания светящихся составов временного действия по Рулло.

I — SrS · Bi, *II* — ZnSCu, *III* — ZnCdS · Cu (желтый), *IV* — CaS · Bi, *V* — ZnCdS . Cu (красный).

Яркость светящихся составов постоянного действия значительно выше, достигая через 15 час. пребывания в темноте 0,8 μsb.

Продажные сорта светящихся составов постоянного действия Мерц [292] разделяет на следующие классы:

1) долгосветящиеся препараты высшего сорта, основанные на применении радия или высокопроцентных солей мезотория, находят применения для ответственных целей;

2) нормальные препараты на основе обычных солей мезотория, применяемые в большинстве случаев;

3) радиоториевые препараты со сравнительно коротким сроком жизни, пригодные лишь для рекламных целей, дешевых часов и т. п.

По интенсивности свечения в Швейцарии принято разделение составов постоянного действия на 10 групп, характеристику которых Мерц не указывает.

Сроком нормальной гарантированной работы составов Мерц считает 3—4 года. При этом нет особой нужды применять особо яркие препараты, так как через долгое время яркости их сравниваются и практически через 2000 дней все образцы светят одинаково, поэтому яркость состава при начале эксплоатации еще не говорит о его поведении в дальнейшем.

Контроль качества при помощи контактной фотографии недопустим, так как почернение будет вызываться радиоактивными излучениями. Допускается съемка при помощи фотоаппарата, но для этого требуется экспозиция до 48 час.

§ 2. Применение люминофоров в военном деле

Прежде всего следует несколько подробнее остановиться на применении светящихся составов в военном деле. В основном возможность применения идет по двум направлениям. Первое — использование светящихся составов в сигнализации на инфракрасных лучах, что основано на применении явления вынужденного затухания, о чем несколько подробнее будет указано в специальном разделе. Вторым направлением является использование свечения люминофоров непосредственно для освещения; имеющиеся литературные указания свидетельствуют, что наиболее широко для данных целей применяются светящиеся составы постоянного действия, как независящие от источника облучения и поэтому могущие безотказно работать в любых условиях.

В первую очередь эти составы служат для окраски стрелок и делений в полевых компасах, высотомерах в самолетах и т. п. Бернд [6] указывает, что с этой целью они были впервые применены в 1902 г. в Австрии для компасов. Затем следует упомянуть о светящихся лупах, служащих для рассматривания мелких деталей на картах. Свечение достигается покрытием внутренней части нижнего ободка светящейся краской. Общеизвестна также окраска прицельных приспособлений на винтовках, пулеметах и даже артиллерийских орудиях, а также целого ряда приборов в авиации и морском флоте.

Любопытной также является попытка заменить специальную осветительную аппаратуру в лимбах прожекторов на окраску их светящимися красками. В этом случае могут найти применение также и светящиеся составы временного действия, ибо они могут быть легко подзаряжаемы при нормальной работе прожектора.

Следует указать, что наиболее употребительно применение люминофоров (особенно светящихся составов постоянного действия) для измерительных приборов в кабинах управления самолетов: высотомеров, тахометров, часов и т. п. Рулло [21] приводит следующие данные о необходимых яркостях в микростильбах (μsb) для ясного различения ночью различной толщины штрихов на разных расстояниях:

Таблица 86

Видимость светящихся штрихов по Рулло

Минимальная ширина штрихов, *мм*	Расстояние наблюдателя от приборов, *м*		
	0.5	1	2
20	0.1	0.3	0.45
15	0.2	0.4	0.8
10	0.4	0.9	1.8
8	0,75	1,7	4.5
6	1	4	9
4	2	10	20

Описанные Рулло световые составы временного действия не удовлетворяют этим требованиям (стр. 413). Для имевшихся же в его распоряжении особо ярких светящихся составов постоянного действия ($\approx$1,5 μsb) минимальная ширина штрихов при 0,5 *м* $\approx$ 4,5 *мм*, при 1 *м* $\approx$ 8,5 *мм*, при 2 *м* $\approx$ 11 *мм*.

По данным немецких авторов [6, 20, 24] в английской армии также применялись светящиеся вещества постоянного действия в чисто полевой обстановке. Так, применялись светящиеся воротнички (Radiumkragen), представляющие собой светящиеся маленькие прямоугольные кусочки сукна, какие применялись со стороны затылка, чтобы идущие в полной темноте солдаты могли держаться один вблизи другого. Затем ночные патрули, санитары и т. п. при переходах снабжались *светящимися столбиками* (Leuchtpfähle), небольшими деревянными колка́ми, имеющими на конце маленькую пластинку. Эти колки вбивались в землю и таким образом указывали обратный путь. Подобного рода светящиеся столбики находили широкое применение и в случае стационарных лагерей. Наконец, особенно при опасности ночных налетов авиации, находила широкое применение *светящаяся тесьма* (Leuchtbanden), представляющая собой тонкую тесьму, окрашенную светящейся краской и протягиваемую по земле для указания направления дороги. Эта же светящаяся тесьма также служила для указания направления к помещениям квартирмейстера, начальников и, помимо того, для обозначения препятствий и мест, зараженных отравляющими веществами, какие для этого обводились кругом этой тесьмой. Плавающие светящиеся полые бутылки применялись в империалистическую войну в заградительных сетях, применявшихся для борьбы с подводными лодками для наблюдения пути попавшей в сети подводной лодки.

Широкое применение могут находить люминофоры также и для окраски газоубежищ, о чем имеются указания Вольфа и Риля [483]. Для газоубежищ в городах, имеющих электрические станции, для этих целей могут быть также употреблены и светящиеся составы временного действия, заряжаемые светом электроламп в начале газовой тревоги. Так как для зарядки люминофоров требуется время не более 1—5 мин., то при правильном расположении заряжающих люминофор ламп можно обеспечить достаточно интенсивное свечение на время налета. По этому поводу Вольф и Риль сообщают следую-

щее. При покрытии 50% поверхности потолка большой комнаты светящимися составами временного действия на основе SrS · Bi первое время в комнате можно читать мелкий шрифт. В интервале от 15 до 48 час. получались почти постоянные результаты — после 15-минутной адаптации глаза каждый предмет легко различаем. Даже через 88 час. можно было легко ориентироваться — различать предметы и отдельных людей [349].

Учитывая данные Рулло [21] (стр. 413) о яркости SrS · Bi после многочасового высвечивания и принимая, что может быть использована для окраски люминофорами поверхность потолка и стен до половины их высоты, площади газоубежища могут быть сокращены. Обозначая a длину, b ширину и h высоту помещения, получаем $ab + 2a\frac{h}{2} + 2b\frac{h}{2} = ab + ah + bh = IB \cdot 10^4$, где B—яркость люминофора в μsb, а I—требуемая сила света в свечах. Полагая $a = b$, $h = 4$, имеем для одночасового освещения (считая $I_{мин} = 1$, $B = 0{,}1$ μsb) площадь газоубежища около 550 $м^2$. Отсюда видно, что для окраски такого газоубежища при норме расхода краски около 1 $кг$ на 1 $м^2$ (стр. 388) потребуется около $\frac{1}{2}$ $т$ светящейся краски.

Покрытие потолков и стен универмагов пластинами из светящихся составов временного действия (например ZnS·Cu, внесенный в пластмассы) может создать на период 10—15 мин. после внезапного включения света (т. е. на время, достаточное для упорядочения движения посетителей) освещение, создающее впечатление сумеречного. Что же касается сигнальных приспособлений и их видимости, то поверхность в 80 × 50 $см$ с черной стрелой-указателем дала такие результаты при просмотре в темную безлунную ночь (с 21 до 2 час.). Надписи читались на расстоянии от 2 до 3 $м$, стрелка различалась от 5 до 7 $м$, светящееся же пятно — на расстоянии до 60 $м$.

Мерц [292] указывает на желательность применения светящихся составов временного действия в тех местах, в которых необходимо предотвратить панику (например в универмагах), или там, где внезапное выключение света во время воздушной тревоги может привести к нежелательным осложнениям (например в госпиталях, на фабриках и т. п.). Особое внимание он обращает на применение люминофоров в сумерки, когда единственно рекомендуемым методом следует считать применение обоих видов составов (постоянного и временного действия) совместно.

Примером такого комбинированного освещения может служить описание выключателя, приводимое Мерцем. Выключатель снабжен кольцом шириной 2 $мм$ и диаметром 6 $мм$, заполненным светящимся составом временного действия. В середине этого кольца помещается кружок диаметром 4 $мм$, покрытый светящимся составом постоянного действия. Вначале в течение первых 4—5 мин. наружное кольцо ярче внутреннего, затем яркости их сравниваются и по истечении 45 мин. хорошо заметна лишь внутренняя точка.

Следует, однако, указать, что вполне возможно получение светящихся составов временного действия, по своей интенсивности пре-

восходящих составы постоянного действия, не в течение 45 мин., как указывает Мерц, а в течение гораздо большего времени. Он же пишет, что SrS · Bi через 3 часа 40 мин. достигает интенсивности, равной постоянной интенсивности наихудшего из продажных световых составов постоянного действия.

Вообще Мерц приводит ряд весьма существенных замечаний по практическому осуществлению применений светящихся составов постоянного действия при службе ПВО, особенно по маркировке и снабжению различных мест различными указателями. При этом он пользуется швейцарской условной десятибалльной шкалой интенсивности. В качестве нормального расположения сигнализирующих обозначений принимается 1,70 *м* от поверхности земли или пола.

Газоубежища

а) Обозначение входов в газоубежища

Местонахождение газоубежища обозначается, во-первых, направляющей стрелкой, во-вторых, специальным обозначением. При $I=10$ размер стрелки 10×2 *см* допускает видимость ночью на 20 *м*, в сумрак — до 10 *м*. Через три года видимость ночью еще сохраняется до 10 *м*. Мерц выдвигает следующие положения для обозначения газоубежища.

1) Обозначение должно быть стандартным и простым. Наилучшее — диск или стилизованное изображение авиабомбы. При $I=4$ достаточна площадь 20 *см*^{2}, для $I=6$ площадь 10 *см*^{2}.

2) Рекомендуется применение больших поверхностей с меньшей интенсивностью, чем наоборот.

3) Рекомендуется совместное применение световых составов обеих групп.

4) Достаточное расстояние для различения 6 *м*.

5) Высота расположения сигнала 1,8—2 *м*.

6) При наличии лестницы — справа и слева двери помещать сигнал об этом на нормальной высоте.

б) Обозначение лестниц и сходней

1) Обозначение производится узкой алюминиевой полосой с обеих сторон входа во всю длину лестницы, с штрихом из светового состава шириной 2 *мм*.

2) В начале и конце лестницы — сигнал об этом.

в) Обозначение дверей, углов и т. п.

1) Обозначение ручек и замочных скважин.

2) Обозначение назначения двери или указания об угле.

3) Обозначение контуров двери, углов.

4) Обозначение кнопок, выключателей и т. п.

г) Обозначение отдельных предметов

1) Санитарные ящики — крест 20—30-*мм* ширины.

2) Прочие обозначения — выключатели и т. п.

Фабрики, заводы, электростанции. Обозначению подлежат:

1) Пути, лестницы, спуски и т. п. — монтаж светящихся пластин и указателей движения. Последние при помощи алюминиевых полос и светящихся линий.

2) Отдельные помещения и их назначение.

3) Телефоны.

4) Машины и выступающие детали.

5) Распределительные устройства и вся контрольная аппаратура, особенно остающаяся в действии.

Улицы, дороги, железные дороги, вокзалы.

1) Перекрестки и переходы освещаются ультрафиолетовыми лампами (лампы «черного» света), снабженными коническими алюминиевыми колпачками, бросающими свет конусом на высоту 2 *м* от тротуара. Обозначения переходов — светящимися красками временного действия шириной 2 *см*, указатели улиц 10 *мм* шириной, различаемость 2 *м*. Высота нормальная.

2) Автопарки обозначаются белым Р со светящей полоской на синем фоне.

3) Домовые номера, номера квартир. Обозначаются в обязательном порядке. Высота нахождения нормальная, при $I = 4$; ширина 25 *мм*. Различаемость не менее 4—5 *м*.

4) Билетные кассы, ходы и т. п.

В этих случаях лучше всего применять вообще ультрафиолетовое освещение со светящимися составами временного действия.

Вообще в практике ПВХО светящиеся составы могут найти обширную область применений, например для освещения измерительных приборов на электростанциях и заводах, о чем указывает Соколов [129].

Риль и Фик [348, 349] рекомендуют при этом создавать люминесцентное освещение применением ламп ультрафиолетового света с $\lambda < 365$ $m\mu$, а для уничтожения так называемого эффекта облачности (получающегося вследствие флуоресценции глазного яблока)— применять рефлекторы с флуоресцирующей красным светом эмалью, создающей слабую освещенность.

Применение «черных» ультрафиолетовых ламп мощностью в 120 W дает возможность интенсивному свечению ZnS · Cu на расстоянии от лампы до 30 *м* (Мерц [292]).

Люминофоры в военном деле могут быть использованы и для связи на инфракрасных лучах. Так, П. Чудаков в книге «Связь на инфракрасных лучах» (ОГИЗ, НКВМ, 1934, стр. 49) упоминает о возможности связи на инфракрасных лучах с аппаратурой, основанной на гашении фосфоресценции. Упоминают об этом также и Ванино и другие работники в области фосфоресценции. Есть вполне конкретные данные о применении во Франции во время войны связи на инфралучах, с использованием явлений вынужденного затухания, на расстоянии до 10 *км* [20, 24].

Источником инфракрасных лучей служит дуговая лампа с соответствующим фильтром, дающая пучок параллельных лучей. В приемнике помещается полоска ZnS · Cu, находящаяся на оптической оси установки. Для обратного возбуждения служит лампа накаливания с голубым фильтром. Рупп [20] указывает, что ныне этот метод потерял свое значение.

Поскольку связь осуществляется путем чередующихся один за другим сигналов, люминофоры, употребляемые для этих целей, должны, во-первых, иметь интенсивный процесс вынужденного затухания в области длины волн инфракрасных лучей порядка 0,75 до 1,5 μ как наиболее проникающих; во-вторых, люминофоры должны обладать минимальной инерцией, т. е. процесс вынужденного затухания должен происходить весьма быстро. Обычные люминофоры недостаточно удовлетворяют представленным требованиям. По патенту Кунца для этого выбирают люминофоры с горячими полосами и их во время возбуждения охлаждают [1].

§ 3. Прочие мелкие применения люминофоров

Из прочих видов практического использования люминофоров заслуживают отдельного рассмотрения вопросы применения их в светотехнике, фототехнике и телевидении.

В целом ряде случаев специальные светящиеся экраны служат для обнаружения различных излучений. Так как катодным и рентгеновским экранам, вследствие их большого практического значения, посвящены специальные разделы, то здесь будут разобраны лишь некоторые случаи [20].

Экраны для ультрафиолета находят применение в спектральных аппаратах. Применимы — урановое стекло, $ZnS \cdot Cu$, $UO_2F_2 \cdot 4NH_4F$, $BaPt(CN)_4$. Для $ZnS \cdot Cu$ мешающее послесвечение уничтожается облучением экрана красным светом для фотографических целей. Для шумановской области ультрафиолета применимы CaF_2 и Zn_2SiO_4, активированные Mn или редкими землями.

Экраны для α-частиц. Применяется только $ZnS \cdot Cu$. Лучшие результаты дают люминофоры, прокаленные не выше 900° при быстром охлаждении и отмывке плавней водой. Величина частиц 0,01 — 0,04 *мм* при слое не толще 0,1 *мм*. Наилучший метод изготовления экранов — седиментация в очень слабом даммаровом или цапон-лаке. Суспензия выливается на слегка смазанную глицерином подложку из стекла, слюды или целлона. Для наблюдения протонов необходима светосильная лупа не менее 18 крат.

Экраны для инфракрасных лучей. Наилучшие результаты дает также $ZnS \cdot Cu$. Область применения до 1,4 μ. Подробно см. стр. 440.

В конце этого параграфа следует сказать несколько слов о более мелких вопросах, из которых в первую очередь следует упомянуть о получении светящихся тканей, — задача еще не решенная удовлетворительно. Первые попытки ее разрешения принадлежат С. Шиманскому [134], который для этого применял ситценабивную технику с применением альбумина и последующей запаркой его — операцией, какую не выдерживают сульфиды щелочноземельных металлов. Для получения светящихся костюмов лаки не применяют, но покрывают узор белой рельефной краской и уже на нее наносят довольно толстый слой светящейся краски.

[1] Франц. пат. 807618 (1937); франц. пат. 745644 (1933); герм. пат. 352165 (1922).

Отметим еще патенты Рислера и Бонтана [1] о применении светящихся красок в театральных декорациях, Сандоца [2] — светящиеся ткани из искусственного шелка, Соваже [3] — светящийся жемчуг и патенты о получении светящейся пудры для театрального грима. По патенту Гольца [4] она состоит (№ 421) из смеси 987 ч. ZnS · Cu, 0,5 ч. эксулина, 10,5 ч. стеарата цинка. По другому патенту (№ 422) из 200 ч. ZnS · Cu, 10 ч. талька, 25 ч. Li_2CO_3 и 2 ч. кармина [24]. О спичках см. [5].

Об использовании люминофоров для усиления токов в фотоэлементах — см. патенты Халфина [6]. Аппарат для измерения ультрафиолетового света на основе люминесценции $UO_2SO_4 \cdot R_2SO_4$ см. [7] О фотоэлементах с $BaPt(CN_4)$ и $CaWO_4$ см. [8]

Из мелких применений еще укажем некоторые практические детали. Светящиеся кнопки (для включений и т. п.) получают внесением люминофора в полые стеклянные шарики или помещая его запаянным в капиллярные трубки (для длинных предметов, например ручек рубильников и т. п.). Буи и разные плавающие приборы имеют люминофор, запаянный в двухстенные стеклянные трубки. Применяют также их в пожарном деле, покрывая огнетушители и тому подобные приборы. То же относится и к водным спасательным кругам [20].

Наконец, следует сказать о применении катодолюминесценции KClTl в качестве источника ультрафиолета для медицинских целей, так как максимум его излучения ($\lambda = 298$ mμ) отвечает максимуму излучения, производящего раздражение кожи. В то же время люминофор не излучает более коротковолнового, вредного ультрафиолета [20].

Более подробно о практических применениях люминофоров см. книгу Ванино [24], Рупп [20] и статьи Фридлендера [204], Гюнца [228], Ванино [456, 460] и др.

§ 4. Люминесцентные лампы

Наиболее известные случаи светоэксплоатационных применений люминофоров в основном сводятся к использованию их для указания тех или иных приборов или предметов.

Как уже было сказано, для этих целей большей частью находят применение светящиеся составы постоянного действия, которые хотя и обладают вполне приемлемыми сроками жизни и подходящей интенсивностью свечения, однако в силу своей дороговизны не могут служить источником непосредственного освещения.

---

[1] Герм. пат. 392639 (1924), франц. пат. 556999 (1922); также англ. пат. 340636 (1931).

[2] Франц. пат. 656997 (1929); 685185 (1930); также 658185 (1929).

[3] Герм. пат. 350963 (1923); франц. пат. 544558 (1922).

[4] Франц. пат. 609332 (1926).

[5] Австр. пат. 147803 (1936).

[6] Заяв. св. СССР 174522, 174523.

[7] Ам. пат. 2128110 (1938).

[8] Герм. пат. 663872 (1939).

Наиболее простым решением этой задачи было бы использование солнечной энергии (или энергии другого источника света для частных случаев) для зарядки специальных люминесцентных ламп. В первую очередь следует отметить наиболее простую конструкцию, нашедшую свое применение в технике безопасности, — это так называемые *фосфоресцентные лампы*. Подобного рода лампа была разработана американским изобретателем Э. Доудсом. Ее устройство очень просто. Она представляет собой большой пустотелый шар (диаметром до $^1/_2$ *м*), покрытый изнутри люминофором. Для большей стойкости слоя воздух может быть выкачан или заменен инертным газом, а так как лампа не подвергается термическим воздействиям, то стекло ее (лучше увиолевое) может быть достаточно толсто. Шар, снабженный горловиной, вставляется в консоль или снабжается ручкой. Фосфоресцентная лампа заряжается дневным или электрическим светом и может без перезарядки служить несколько часов. Сила света, понятно, зависит от поверхности лампы, и при диаметре 50 *см* исчисляется достаточной величиной. Подобного рода лампа незаменима для работ, осмотра и т. п. в складах и производствах огнеопасных и взрывчатых веществ.

По патенту Кобленцера и Хорвата фосфоресцентная лампа возбуждается к свечению искрами железоцериевого сплава. Лампа выполнена так, что в узком корпусе на одной стороне помещается приспособление для получения искр, например фрикционное колесико. Стороны коробки могут раскрываться, например иметь дверцы, которые покрыты светящейся краской. Действие лампы заключается в том, что колесико внутри корпуса высекает искры, которые заряжают люминофор, после чего дверцы лампы раскрываются и лампа может светить [1].

Но, к сожалению, фотолюминофоры, имеющиеся в нашем распоряжении, еще очень далеки от технического совершенства. Поэтому более выгодным является второй путь — использование для возбуждения люминофоров электрической энергии, прямое или косвенное. В первом случае могут быть использованы достаточно мощные потоки электронов — катодные лучи. При соответствующих условиях можно получить весьма интенсивное свечение. Еще более рациональным является использование свечения люминофоров для повышения световой отдачи, в особенности газосветных трубок. За исключением натровой лампы, во всех других применявшихся доныне лампах газового разряда (Hg, Ne, Ar и др.) в излучении наиболее важную часть играли лишь видимые линии спектра. Однако одновременно с этим происходит также излучение и ультрафиолетовых линий.

Известно, что, например, у ртути эти линии весьма интенсивны. Они и могут быть использованы для получения света облучением соответствующих люминофоров. Поэтому является вполне рациональным мероприятием введение внутрь лампы веществ, могущих трансформировать это излучение в видимое. С практической же точки зрения важной величиной является *энергетический* выход (величина, обратная коэфициенту экономии, см. стр. 407).

[1] Герм. пат. 459196 (1928).

При помощи ртутных ламп и трансформации света люминофорами можно получить очень высокую отдачу.

Таким образом, для свечения люминофоров, введенных в газосветные трубки, следует признать наличие процессов, аналогичных фотолюминесценции, т. е. возбуждение свечения излучением того газа, который находится в трубке. Действительно, Сервинь [394], наблюдая свечение $Ca_3(PO_4)_2Sm$-люминофора в трубке с Ar + Hg, нашел полное соответствие явления фотолюминесценции, но при понижении давления до 0,01 *мм* Hg наступает и катодолюминесценция. Это может быть заключено из появления свечения $CaWO_4$, параллельно вводимого в трубку [1].

Практически повышение световой отдачи за счет свечения люминофоров может быть осуществлено двумя способами: либо внутрь трубки вводится какой-либо люминофор, либо само стекло трубки делается люминесцирующим. Наиболее простой задачей было бы применение для люминесцентных ламп дидимового или уранового люминесцирующего стекла. Так, Шретер наблюдал значительное увеличение светоотдачи при введении сульфата уранилкалия в разрядную трубку с азотом, светившуюся фиолетовым катодным светом, с очень незначительной светоотдачей. Для уранового же стекла 23% поглощенного им света превращается в свет люминесценции (по данным С. И. Вавилова).

Одним из первых патентов, посвященных возможности применения люминофоров для повышения светоотдачи газосветных ламп, является патент Тиде [2], рекомендовавшего применять борные люминофоры. Далее, он указывает, что свет таких люминесцентных ламп пригоден для фотометров, ибо излучение независимо от возбуждения источника и совершенно постоянно.

Вопросом о люминесцентных лампах посвящено значительное число патентов, но специальных работ, посвященных этому вопросу, сравнительно мало. В одной из первых работ Дресслера [183а] приведены интересные данные о световой отдаче трубок, покрытых различными люминофорами (табл. 87).

По этим данным можно судить, что параллельное применение флуорофоров при правильном их подборе дает значительное повышение световой отдачи. В то же время самостоятельное применение флуорофоров дает меньший выход. О роли родамина также указывают Вольф и Риль [484] и Пиранн с Рюттенауэром [328] (см. стр. 426) [3].

Одно время лишь ртутная газосветная лампа (Ar + Hg) служила основанием для получения люминесцентных ламп благодаря высокой интенсивности линий ртутного разряда в близком ультрафиолете. Для таких трубок по мнению Вольфа и Риля [484] наиболее пригодны люминофоры, имеющие область возбуждения вблизи 366,6 mμ

---

[1] Им же взят патент (англ. пат. 485373, (1938) на смесь $CaWO_4+CaMoO_4$ с плавнями Na_2WO_4 или NaCl и стабилизаторами $Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca(BO_2)_2$. Например смесь $CaMoO_4$, $PbMoO_4$, Li_2O, $Ca_3(PO_4)_2$ абсолютно стабильна в ртутных трубках.

[2] Герм. пат. 413294 (1925). Фотометры см. герм. пат. 391035 (1923).

[3] Франц. пат. 812293 (1937); бельг. пат. 418042 (1937); герм. пат. 665353 (1938).

Таблица 87

Световые и энергетические характеристики люминофоров в газосветных трубках по Дресслеру [1]

Люминофор	Возбуждение Hg, λ mμ	Доминирующая длина волны люминофора	k lm/W, найденное	Ко эффициент использования	k lm/W, вычисленное	к. п. д. (квантовый выход) · 10%	k lm/W практический
ZnS·Cu в целлоне	366	505	230	0.73	204	1	58
	435	—	58	0.86	243	0.24	
8,0 ZnS·Cu+0,0002 родамина в пластопале	366	575	241	0.61	402	0.60	—
	435	—	66	0.76	479	0.14	60
	546	—	249	0,95	600	0.42	—
8,0 ZnS·Cu+0.0004 флуоресцеина в пластопале	366	535	182	0.68	431	0.42	46
	435	—	46	0.81	513	0.09	
6,0 ZnS·Cu+2.0 дигидроколлидиндикарбонового эфира в пластопале	366	470	8	0.78	49	0.16	—
	435	—	9	0.93	58	0.16	
Флуоресцеин в крахмале	366	555	29	0.66	456	0.03	—
	435	—	33	0.79	542	0.06	
Родамин в глиптале с подложкой $PbCrO_4$	366	630	16	0.58	103	0.15	40
	435	—	17	0.69	127	0.13	
	546	—	108	0.87	158	0.69	
	578	—	91	0.72	169	0.54	

с оранжевым или красным цветом свечения, например ZnCdS · Cu, особенно комбинированные с родамином.

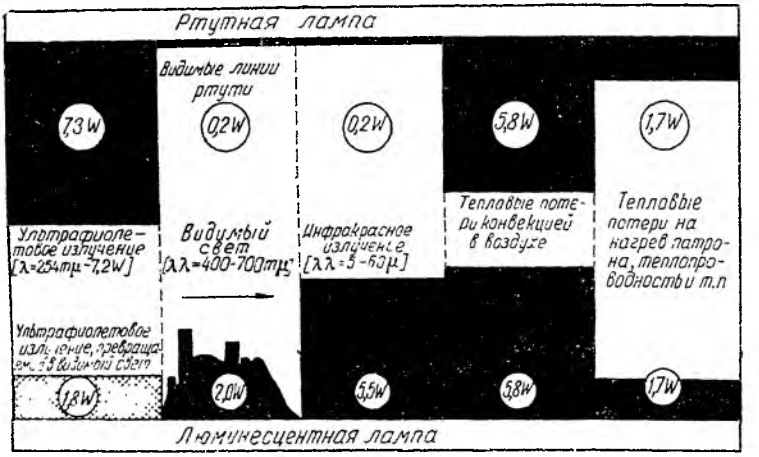
Дело обстояло таким образом до самого последнего времени, пока Рюттенауэр [363] не показал, что можно использовать эффект повышения световой отдачи путем введения люминофоров в нертутные разрядные трубки, например, в неоновые, применяя люминофоры, возбуждающиеся от более глубокого ультрафиолета. Данные опытов Рюттенауэра приведены в табл. 88.

Рандалл [20] указывает, что применение Zn_2SiO_4 · Mn повышает световой выход в 16 раз.

Увеличение света от фосфоресценции, возбуждаемой резонансными линиями, тем больше, чем меньше плотность тока и давление. Зато от более близкого ультрафиолета фосфоресцентное излучение выше при большей плотности тока и при более высоком давлении. Но своей же абсолютной величине в последнем случае свечение вообще ниже, хотя для света фосфоресценции это спадение меньше, чем для неона. Сульфид цинка для неоновых трубок хуже силиката марганца, почему с ним перекраска свечения без светофильтра

[1] k_{max} вычислено из $k^{max}_{\lambda=555\ m\mu}$=690 lm/W; к. п. д.$=\frac{k}{k_{max}} \pm 10\%$.

невозможна. С Zn_2SiO_4·Mn при возбуждении близким ультрафиолетом не имеется измеримого количества фосфоресценц-свечения, зато Шумановская область возбуждает довольно хорошо. Однако для этого требуются препараты специального изготовления, условия которого



Фиг. 244. Распределение потерь энергии для 15-ваттной ртутно-люминесцентной лампы дневного света (низкого давления) по Одэю и Кисселю.

не опубликованы. По данным Рупп [20] для этого Zn_2SiO_4 активируют редкими землями. Для такого препарата излучение люминофора при малых силах тока превосходит излучение самого неона. Даже при технически употребляемых давлениях (6 *мм* Hg) и силах

Таблица 88

Увеличение световой отдачи неоновой трубки от введения люминофоров для разных областей возбуждения по Рюттенауэру[1]

Сила тока, mA	ZnS·Cu					Zn_2SiO_4·Mn (?)		
	Собственное свечение неона, НК/*м*	фосфоресцентное излучение				собственное свечение неона, НК/*м*	фосфоресцентное излучение	
		ультрафиолетовая область		шумановская область			шумановская область	
		НК/*м*	% от Ne	НК/*м*	% от Ne		НК/*м*	% от Ne
5	1,6/1,40	0.08/0.13	5.0/9	0,72/0,36	45/25,0	1,5/—	2.3/—	153/—
10	4.0/3.25	0,24/0.32	6.0/10	1,40/0,55	35/17.0	3.8/3.1	4,7/3.45	124/110
25	13,3/9.5	1,06/1,15	8.0/12	3,59, 1,10	28/10,5	12,6/9.0	12.0/6,75	95/75
50	27,5/20,0	2,89/4 00	10 5/20	4,95/1,00	18/5,0	26,0/19,0	18.2/9.90	70/52
100	57,0/38,0	11,10/9,50	19,5/25	7,13/1,15	12,5/3,0	54,0/36,0	28,1/12.50	52/35

[1] Числитель — для давления в 2 *мм*, знаменатель — для 6 *мм*.

тока свечение люминофора настолько сильно, что излучение получается не красного, а желтого цвета. При помощи соответствующих технических приемов оно может быть сделано желто-зеленым и даже зеленым.

По данным Рандалла [186] трубки Cleora длиной в 2,7 *м* шириной 15—20 *мм* при силе тока 35 mA дают такие результаты:

Неоновые		Ртутные	
Красные (Ne)	15 lm W	Голубые (Ar + Ne)	5 lm W
Желтые (Ne + Zn_2SiO_4)	22 lm/W	Зеленые (Ar + Ne + Zn_2SiO_4)	36 lm/W
Розовые (Ne + $CaWO_4$)	15 lm/W	Ярко-голубые (Ar + Ne + $CaWO_4$)	15 lm/W

Для Zn_2SiO_4 в лабораторных условиях—до 40—80 lm/W. Одэй и Киссель [315] приводят следующие данные для промышленных ламп, горящих 2000 час. при 110—125 V и излучающих свет, близкий к дневному:

40-ваттные	15-ваттные
Лампа T8: K=37 lm/W; $B \approx 0{,}75$ sb	F=450 lm; K=30 lm/W; B=0,62 sb
Лампа T12: K=40 lm/W; $B \approx 0{,}48$ sb	F=450 lm; K=30 lm/W; B=0,42 sb

Распределение потерь энергии в 15-ваттной лампе см. рис. 244.

В последующей своей работе Рюттенауэр сообщает, что для трубки в 1 *м* длины и 20 *мм* диаметром с употреблением оксидных катодов получается световая отдача 70—100 lm/W для зеленых тонов, для белых — несколько меньше, для синих — 30—35 lm/W. Затем он приводит таблицу для отношения люменов излучения этих ламп к основному свечению газового разряда (табл. 89).

Из этих данных видно, что ртутные трубки оказываются все же более светосильными.

Таблица 89

Световая отдача неоновых и ртутных люминесцентных ламп по Рюттенауэру

Сила тока, mA	Неоновая трубка	Ртутная трубка
10	1,10	5,9
25	0,75	5,4
50	0,52	5,2
100	0,35	4,8

В последнем патенте [1] Рюттенауэр и Рандалл вводят в ртутную лампу мощностью 0,1—0,5 A/*см*^{2} $Cd_2SiO_4 \cdot Mn$ (0,5—1% Mn) и 10—30% $ZnWO_4$, $MgWO_4$ или $CaWO_4$. По другому патенту [2] используется свечение неона при 1—15 *мм* и плотности тока 0,005—0,07 A/*см*^{2} с введением Zn_2SiO_4 + + $CaWO_4$. По третьему патенту [3] при введении $CaWO_4$ такого же эффекта достигают с неоновой трубкой голубого стекла или со ртутной [4].

Однако этим не ограничиваются имеющиеся возможности. Так, например, можно использовать интенсивное свечение криптона,

[1] Герм. пат. 646716 (1937); англ. пат. 466503 (1937); инд. пат. 23418 (1937); о люмино́форе 65—80% $CdSiO_3 \cdot Mn$ + 20—35% $CaWO_4 \cdot Sm$ см. герм. пат. 680476 (1939).

[2] Швейц. пат. 188727 (1937); еще раньше см. англ. пат. 457486 (1935); также инд. пат. 25581 (1939).

[3] Англ. пат. 467692 (1937).

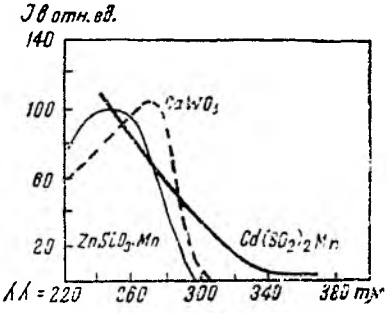
[4] Англ. пат. 459393 (1937); 485787 (1939); амер. пат. 2152999 (1939).

имеющего в области 380—225 mμ до 14 весьма интенсивных ультрафиолетовых линий. Затем в последнее время были попытки введения люминофоров в ртутные лампы высокого давления. Так, по одному из патентов [1] ртутная лампа, горящая при 10—20 *am*, окружается держателем, покрытым изнутри родамином *B*. Для этих целей по другому патенту [2] (№ **147**) диспергируют 45 ч. $PbCrO_4$ в растворе из 1000 ч. продукта конденсации фталевого ангидрида с глицерином в 1000 ч. ацетона, в котором растворено 2,5 ч. родамина B-500 или с продуктом конденсации стирола. Этой смесью покрывают поверхности. В качестве связывающего вещества может быть также применен продукт конденсации лимонной кислоты с диметилгликолем [3] По патенту Адденка [4] рекомендуется, кроме того, снабжать люминофор с родамином оранжевым светофильтром, пропускающим красные лучи и поглощающим коротковолновую часть. Применение родамина с рефлектирующим слоем описывается в патенте Мак-Кега и Рандалла [5]. Кроме родамина, применимы пиронин, сафранин, реже — флуоресцеин.

Во Франции А. Клод пошел несколько своеобразным путем для разрешения проблемы получения газосветных трубок белого света. Первым решением была комбинация неоновой и ртутной трубок, помещенных вместе, а именно — ртутная трубка находилась внутри неоновой [6]. Однако этот свет отличается от солнечного, имея пробел в синей части спектра. Трубки расходовали 0,4 W на свечу. Следующим этапом было введение в трубку люминофоров, что уже дало возможность изменять цвета свечения: в ртутную трубку вводился сульфид цинка, а затем $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, люминесцирующие зеленым светом. Уже эта трубка давала лучший результат. Сульфид цинка по предложению Коха вводился на глицерине, а внешняя неоновая трубка делалась из опалового стекла. Затем Бессон, помощник А. Клода, перешел на единичную трубку с введением смеси $CaWO_4$, излучающего голубым, и $ZnCdS \cdot Cu$ — красным. Последний находился на внешней оболочке трубки, дававшей световую отдачу 20lm/W. Однако известное повышение температур при горении высокоинтенсивных трубок сказывается на свечении таких веществ, как $ZnCdS \cdot Cu$, родамин и др. Поэтому были использованы наблюдения Сервиня над свечением $CaWO_4 \cdot AgSm$, а для заполнения провала в зеленой части вводились незначительные количества ортосиликата цинка [7]. При нагревании такой трубки красная фосфоресценция самария остается без изменения, тогда как голубая флуоресценция Ag ослабляется. Регулируя режим трубки, можно компенсиро-

[1] Англ. пат. 454348 (1936), другие люминофоры австрал. пат. 104476 (1938).
[2] Франц. пат. 800153 (1936); англ. пат. 452747 (1936); 453507 (1936); герм. пат. 673390 (1939); на винилитовой основе — см. англ. пат. 503760 (1939).
[3] Герм. пат. 665353 (1938); см. также франц. пат. 827586 (1938).
[4] Ам. пат. 2113973 (1938). Англ. пат. 483662 (1938).
[5] Ам. пат. 2113090 (1938).
[6] **C. r. 194**, 2253 (1932.
[7] Франц. пат. 829285 (1938); для теплых розовато-красных тонов по герм. пат. 685972 (1939) вводят 20—30% $CaWO_4$ с 0,3—0,2% Sm и 0,1—1% Bi, Pb, Ag, Cu.

вать ослабление голубого свечения $CaWO_4 \cdot Ag$ свечением ртутного пара, что уже требует некоторого повышения температур. Поэтому-то оказался наиболее подходящим люминофор $CaWO_4 \cdot AgSm$, но он может с равным успехом быть заменен $CaMoO_4 \cdot AgSm$. Для укрепления слоя люминофора Клод пользуется методом размягчения стекла, для чего наиболее подходит боросиликатное стекло. Полученные подобным методом трубки дают световую отдачу до 30 lm/W и могут светить в течение многих тысяч часов без изменения. Спектр излучения комбинированной $CaWO_4 \cdot AgSm + Zn_2SiO_4 \cdot Mn + HgAr$ трубок почти полностью отвечает распределению энергии в солнечном свете. В последнее время Клод построил трубки белого света на 110 V, 0,25 A, 500 lm, 0,125 sb со световой отдачей 31 lm/W [170]. Стабильность [1] достигается введением $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(BO_2)_2$.



Фиг. 245. Спектральное распределение люминофоров для ртутных ламп по Тэйеру и Барнесу.

Сравнительно недавно появилась статья Тэйера и Барнеса [439], дающая ряд интересных материалов по ртутным люминесцентным лампам с различными люминофорами. Экспериментальная часть была проведена с трубками диаметром 1,25 *см* и длиной 30—120 *см*. Катод вольфрамовый, покрытый окисями стронция и бария. Трубки наполнялись аргоном под давлением в 5 *мм* и в них вводилось 5 *мг* ртути. Прежде всего была изучена количественная сторона вопроса трансформирования энергии отдельных ртутных линий в излучение люминофоров, что приводится в нижеследующей таблице 90.

Таблица 90

Трансформирование энергии ртутных линий в излучение люминофоров по Тэйеру и Барнесу

Сила тока, А	Температура внутри трубки, °С	λ=254 mμ	λ=313 mμ	λ=365 mμ	λ=405 mμ	λ=436 mμ	λ=546 mμ	λ=578 mμ	Всего	Доли линий с λ 254 mμ	Световая отдача в lm/W
0,25	48	62	0,53	0,45	0,59	1.30	0.86	0.18	65,9	94%	5,5
0,50	57	55	0 68	0,62	0,86	1,45	1.26	0.27	60,1	92%	7.3
1,00	69	40	0,89	0,82	1,02	1,79	1.49	0,39	46,4	86%	10,0

Попутно с этим приводятся данные Баттолфа [2] о распределении энергии в обычных ртутных лампах при разных давлениях. Энергия выражена в микроваттах на квадратный сантиметр на один метр.

[1] Англ. пат. 485373 (1938).
[2] L. I. Buttolph, J. O. S .A. 29, 124—130 (1939).

Таблица 91

Характеристика ртутных ламп по Баттолфу

1	Мощность ламп, W	270	400	250	85	100	250	1000
2	Длина светящей части, *см* .	127	15.25	10	1.8	2.4	4.3	2 5
3	Диаметр, *см*	2.5	3.5	2.85	0.4	0.75	1,3	0.2
4	Яркость, Sb	2,1	50	50	900	400	300	30000
5	Световой поток, lm	6800	16000	7500	3000	3500	10000	6.000
6	Световая отдача, lm/W . .	25	40	30	35	35	40	65
7	Давление, *am*	0,0003	1,0	0.5	30	8	0.4	75
8	Длины волн							
	λ=577—579 mμ	26,3	127	55	19.2	30.5	104	300
	λ=546 mμ	81	131	57	33.5	33.6	90,5	510
	λ=492 mμ	—	3	1.5	—	1.6	4,3	—
	λ=436 mμ	82	92	44.5	27.1	26,9	72	510
	λ=405 mμ	59	44.5	23,6	14.5	14.2	38.2	270
	λ=365—366 mμ	30	41	22.5	25.7	24,5	70	240
9	Вольтаж дуги	74	143	70	250	130	135	840
10	Ампераждуги	3,65	3	3,9	0.4	0,86	2.06	1,4

Рассмотрение данных таблиц 90 и 91 приводит к выводу, что для возбуждения люминофоров наибольшее значение имеет резонансная ртутная линия $\lambda = 254$ mμ. Поэтому наиболее эффективными будут те люминофоры, области возбуждения которых лежат вблизи этой линии. Такими люминофорами являются силикаты, бораты, и вольфраматы (рис. 245). В этом отношении наименее выгодны сульфидные люминофоры, вообще имеющие более длинноволновую область возбуждения ($\lambda\lambda = 360$—400 mμ). Также могут иметь большое значение интенсивные резонансные линии вблизи $\lambda = 185$ mμ.

В качестве образцов исследовались следующие люминофоры $CaWO_4$, $MgWO_4$, $ZnSiO_3$, $(ZnBe)SiO_3$, $CdSiO_3$ и CdB_2O_4. Силикаты и борат, видимо, активированы марганцем. Для этих люминофоров было определено спектральное распределение энергии (с принятием $\lambda_{max} = 100\%$) при возбуждении резонансной ртутной линией $\lambda = 254$ mμ (см. рис. 246).

Таблица 92

Характеристика люминофоров для ртутных ламп по Тэйеру, Барнесу, Одэю и Кисселю

Люминофор	Цвет свечения	Возбуждение		Излучение		Спектральное распределение энергии				
		область mμ	λ_{max} mμ	область mμ	λ_{max} mμ	λ=450 mμ	λ=500 mμ	λ=550 mμ	λ=600 mμ	λ=650 mμ
$CaWO_4$	Голубой	220—300	272	380—700	440	98	60	24	8	2
$MgWO_4$	Бело-голубой	220—320	285	380—720	480	86	97	56	26	9
$ZnSiO_3$ · Mn	Зеленый	220—296	254	450—620	525	1	33	48	4	0
$(ZnBe)SiO_3$ Mn	Бело-желтый	220—300	254	450—720	595	1	9	68	99	55
$CdSiO_3$ · Mn	Красно-желтый	220—360	250	400—720	615	2	2	30	99	45
$Cd(BO_2)_2$ · Mn	Красный					1	2	7	92	69

Далее Тэйер и Барнес определяют максимум возможной эффективности для ртутных ламп с люминофорами:

$$K_{max} = 621CR \cdot 0{,}45 \cdot 0{,}90 = 251CR \text{ lm/W}, \qquad (60)$$

C — есть люминесцентная отдача, определяемая отношением

$$C = \frac{\int_0^\infty I_\lambda V_\lambda \, d\lambda}{\int_0^\infty I_\lambda \, d\lambda}, \qquad (61)$$

где $I_\lambda \, d\lambda$ — интенсивность люминесценции между λ и $\lambda + d\lambda$,
V_λ — коэфициент видности.

Число R есть квантовый выход процесса по отношению к $\lambda = 254$ mμ, число 0,45 есть мощность, затраченная на возбуждение линии $\lambda = 254$ mμ, а 0,90 есть коэфициент, показывающий количество люминесцентного излучения, вышедшее из трубки. (Авторы считают, что абсорбция не превышает 10%.)

Указанные ниже данные приведены для конкретных люминофоров в нижеследующей таблице, для соответствующих ламп (15 W, 45 *см* длины, 1,25 *см* диаметром).

Таблица 93

Световые отдачи люминофоров в люминесцентных лампах по Тэйеру и Барнесу

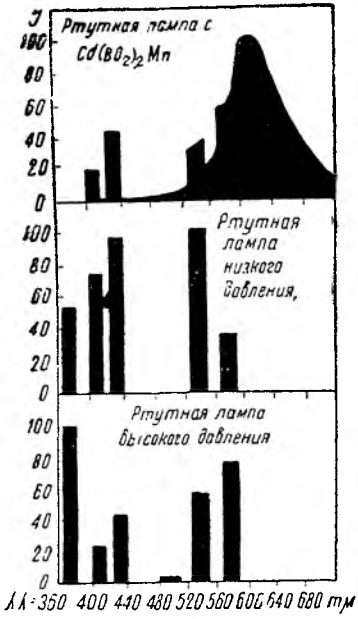
Люминофор	Люминесцентная отдача	Квантовый выход	Световая отдача в lm/W				Эффективность
			общая		люминесцентная		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	
$CaWO_4$	0.21	0.58	34	25	30	21	0,70
$MgWO_4$	0,37	0,53	54	39	50	35	0.70
$ZnSiO_3 \cdot Mn$	0.78	0.48	99	74	95	70	0.74
$(ZnBe)SiO_3 \cdot Mn$	0.55	0 43	64	36	60	32	0,53
$CdSiO_3 \cdot Mn$	0,53	0 42	59	34	55	30	0.55
$Cd(BO_2)_2 \cdot Mn$	0,34	0,41	35	27	35	23	0.66

Таким образом, пока что используется не свыше 70% возможностей для данных трубок.

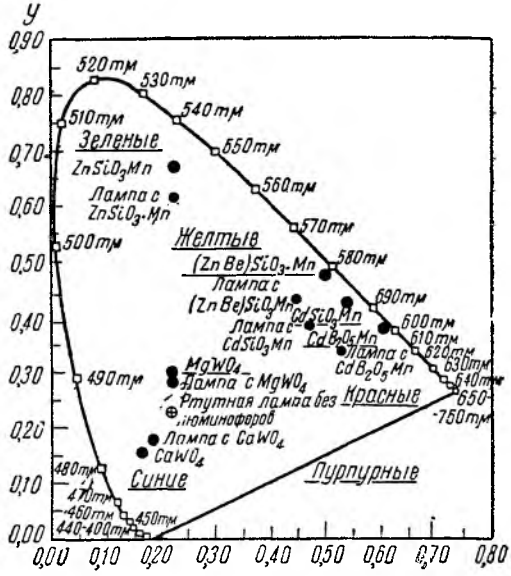
Наконец, на рис. 247 приводятся цветовые характеристики люминофоров и люминесценц-ламп. Эти характеристики, как указывают авторы, постоянны для всех помещенных на цветовом треугольнике люминофоров, исключая $(ZnBe)SiO_3 \cdot Mn$, для которого изменяются в зависимости от соотношения Be : Zn и метода изготовления.

Бутаева [491] указывает на значительную роль в возбуждении люминофоров ртутной линии с $\lambda = 185$ mμ. Возбуждаемость сильно снижается при введении в $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ бериллия и при повышении содержания марганца.

В настоящее время имеются за границей в продаже два рода газосветных трубок, более подробно описанных Тельльманом. Одни из них Recalux-трубки являются газосветными трубками с введенным ZnS; общая яркость их на 112% выше, чем у обычных, а в пределе сила света может возрасти на 18%. Второй тип Lumophor-трубки сделан из специального люминесцирующего стекла, получаемого по методу Фишера. Их сила света по данным Тельльмана даже на



Фиг. 246. Спектральное распределение энергии ртутных газосветных ламп по Баттолфу и Тэйеру и Барнесу.



Фиг. 247. Цветовые характеристики люминофоров и люминесцентных ламп по Тэйеру и Барнесу.

370% выше, чем у обычных. Трубки состоят из двух слоев стекла— внешнего, обычного, и внутреннего люминофорного. Для получения хороших результатов и уменьшения уставания люминофоров Тельльман рекомендует обращать особое внимание на подготовку и очистку как самого стекла трубки, так и ртути. Подробности см. в оригинальной работе [407].

В случае применения для газосветных трубок люминесцирующих стекол следует учитывать наличие любопытного явления, открытого впервые Купер-Юиттом и более подробно описанного Вудом под наименованием захвата света флуоресценции: флуоресценция сильнее в том случае, если под флуорофором находится рассеивающая поверхность. В случае прозрачного слоя свет флуоресценции вследствие полного внутреннего отражения проходит в слое больший путь, в то время как в присутствии рассеивателя он быстро выходит наружу [79].

К подобного же рода выводам недавно пришел Фишер [199] в работе, посвященной разбору свечения люминофорных трубок. Он на основе теоретического расчета приходит к заключению, что вследствие отражения света люминесценции внутри трубки, не свыше 28—37% излучаемого света люминесценции выходит наружу. В случае же двуслойного помещения на люминесцирующее прозрачное стекло — матового, свет люминесценции уже не будет задерживаться в стеклянных стенках трубки. Правильность этих выводов была им экспериментально доказана. Оказалось, что если светосила трубки без люминофора с прозрачным стеклом равна 1, то с люминесценц-стеклом то же прозрачным, равна 1,4, а с матовым 2,1 [1]. О Cu- и U-стеклах для ртутных ламп высокого давления см. патент [2].

По данным Пирани-Рюттенауэра [328] и Вольфа-Риля свечение люминесцентных ламп через 4000 час. остается без изменения [484].

§ 5. Телевизорные экраны

Современное катодное телевидение построено на разложении изображения на большое число элементарных точек. Обратный синтез изображения производится бегающим по люминесцирующему экрану пучком электронов. Поэтому каждый отдельный световой импульс элемента изображения действует в промежуток времени, равный

$$t = \frac{1}{n \cdot N}, \tag{62}$$

где N — число кадров в секунду,

n — число точек.

Если бы катодный пучок оставался на экране на время кадра $\left(\frac{1}{N}\right)$, то согласно закону Тальбота яркость изображения увеличилась бы в n раз. Эта задача может быть практически разрешена либо задержкой самого потока электронов, либо сообщением люминофору экрана определенного времени послесвечения. Последний принцип был впервые предложен в 1925 г. Волынкиным [3] и более подробно разобран Гуровым [39].

Для $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ при $N = 20$, $n > 1000$ Гуров дает вывод, что для экрана, имеющего нужное послесвечение, яркость изображения не зависит от числа элементов изображения и приблизительно равна четвертой части максимальной яркости свечения самого люминофора. Этот вывод может быть распространен и на другие люминофоры. Практическая важность его очевидна.

Следует отметить, что на резкость изображения известное влияние оказывает также и *альбедо* (отражательная способность) экрана. Чем темнее экран, тем резче выделяются на нем света и тени.

[1] Герм. пат. 665911 (1938).
[2] Бельг. пат. 427993 (1938).
[3] Заяв. свид. 2342 (1925).

Поэтому даже было предложение вводить в состав экрана коллоидный графит [1] для уменьшения его отражательной способности [20] или брать смесь 100 ч. люминофора и 3 ч. сажи [2].

Освещенность поверхности экрана может быть высчитана по формуле

$$E = \frac{10^4 \pi}{0{,}8} \cdot \frac{I}{S} \approx 39296 \frac{I}{S} \; св/см, \qquad (63)$$

где E — освещенность поверхности в люксах,

I — сила света пятна в свечах,

S — площадь в $см^2$.

Согласно этой формуле для 7 kV при размерах экрана 18×22 $см$ $E = 45$ lx, а для 13×16 $см$ $E = 80$ lx. Последняя величина отвечает средней освещенности нормальных кинопроекционных экранов [20].

Весьма существенным фактором для определения качества телевизорных экранов, помимо их световых характеристик, также является стойкость. Вследствие того, что большинство практически применяемых люминофоров обладает по отношению к катодным лучам гасящим трибоэффектом, срок жизни телевизорных экранов ограничен. Явление ослабления свечения зависит в первую очередь от нагрузки экрана (числа ваттчасов на квадратный сантиметр) и продолжительности электронного воздействия. При этом для каждого рода экрана величина предельной нагрузки является характерной константой. Вообще же стойкость зависит от рода люминофора, структуры экрана, степени разрежения (вакуума) и нагрузки.

Наблюдения показывают, что существует известная связь между стойкостью к электронному воздействию и физико-химической устойчивостью вещества (устойчивостью при высокой температуре, высокой точкой плавления, малой упругостью пара и т. п.). Поэтому наиболее стойки, видимо, люминофоры на основе MgO и Al_2O_3. Стойкость зависит также от толщины слоя люминофора, быстро уменьшаясь с уменьшением ее. Равномерность нанесения тоже является положительным фактором. В конце концов, стойкость связана с температурным влиянием катодного потока, теплопроводностью вещества и т. п.

Устойчивость некоторых катодолюминофоров представлена на рис. 248 согласно наблюдениям Шнабеля [387]. Из практики известно, что при нормальной толщине экрана спадение светосилы при 60 W мощности для поверхности в 100 $см^2$ по истечении 10—20 час. достигает лишь 20%. Наиболее устойчивы ZnCdS, $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, $BN \cdot C$.

В обычных телевизорах чаще всего применяется напряжение от 5 до 10 kV и только для проекционных повышается до 20 kV. Плотности электронного потока порядка 10^{-} до 10^{-3} $W/см^2$. Освещенности экрана в обычных телевизорах не свыше 50 lx, у проекционных повышаются до 1000 lx.

---

[1] Австрал. пат. 104445 (1938).

[2] Англ. пат 494513 (1938).

Что же касается расчета требуемой силы света для больших телевизорных экранов, то можно пользоваться формулой, данной Катаевым [41]:

$$I = \frac{4ES}{k\pi O^2}, \qquad (64)$$

где O — относительное отверстие объектива,
k — коэфициент пропускной способности объектива ($k < 1$),
S — площадь экрана в $см^2$,
E — освещенность экрана в lx.

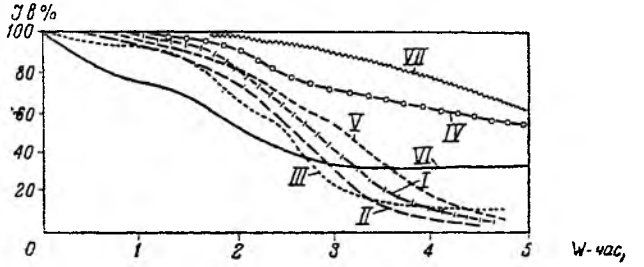


Рис. 248. Устойчивость катодолюминофоров по Шнабелю: *I* — ZnS · Ag, *II* — ZnS · Cu, *III* — ZnCdS · Cu, *IV* — Zn_2SiO_4 Mn, *V* — $CaWO_4$, *VI* — ZnS, *VII* — ZnCdS.

Полагая нормальную освещенность в 8 lx, $k = 0{,}8$ и $O = 1$ (как максимум) для большого проекционного экрана в 6 $м^2$, получим $I = 76$ свечей, величина, которая по Катаеву не достигнута еще пока никем. Для достижения этой величины при обычной светоотдаче 2 НК/W и напряжении в 10 kV потребовался бы в электронном пучке ток

$$I = \frac{W}{U} = \frac{76\,2}{10\,000} = 3{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{A},$$

что Катаев считает вполне достижимым. Дальнейшее увеличение может итти за счет увеличения плотности электронного потока.

При этом следует учитывать, что, в то время как мгновенный процесс возрастает пропорционально плотности электронного потока, ультрафиолетовый и длительный процессы короткой длительности имеют предел насыщения при плотности электронного потока порядка 0,1 $W/см^2$.

Увеличение яркости экрана может быть также достигнуто с увеличением толщины его слоя. Но известно, что катодные лучи проникают весьма неглубоко, поэтому выходом из данного положения, как указывает Рупп [20], является применение люминофора с двумя активаторами, из которых первый имеет главную полосу в видимой части спектра, а второй — в ультрафиолете (сенсибилизирующим по отношению к первому). Или же берут под слоем катодолюминофора подложку из фотолюминофора, хорошо возбуждающегося от излучения катодолюминофора экрана, но инертного к возбуждению от катодных лучей. В качестве таковых по Шретеру могут быть применены борные люминофоры [1].

[1] Герм. пат. 535163 (1931).

Наличие потенциала насыщения приводит к тому обстоятельству, что при увеличении площади свечения яркость его возрастает непропорционально и уже зависит от площади (см. рис. 249). Явлениями насыщения можно пренебрегать лишь в том случае, когда мощность электронного потока ниже 0,04 $W/см^2$, так как лишь выше площади в 25 $см^2$ яркость падает пропорционально увеличению ее.

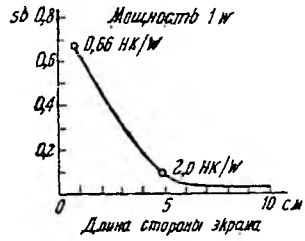


Рис. 249. Зависимость яркости телевизорного ZnS . Cu экрана от площади при мощности 1 W по Арденне.

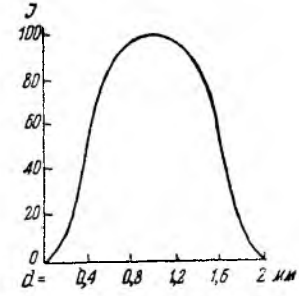


Рис. 250. Яркость пятна на Zn_2SiO_4 · Mn-экране по Зворыкину.

Распределение яркости в самом пятне показано на рис. 251. Известное значение оказывает также зависимость между управляющим потенциалом сетки U_∂ и анодным U_a. При $U_a = 7$ kV (ZnCdS) сила света изменяется линейно от 0,4 до 1,4 НК, если потенциал сетки U_∂ колеблется в пределах — 36 до — 30 V. При $U_a \approx 3{,}1$—4,3 kV линейная зависимость отсутствует и яркость значительно меньше (рис. 250).

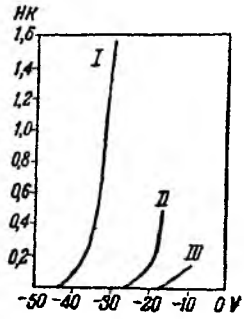


Рис. 251. Зависимость яркости ZnCdS-экрана от напряжения и потенциала сетки по Арденне:

I — анодное напряжение 7 kV; *II* — анодное напряжение 4,3 kV; *III* — анодное напряжение 3,1 kV.

При больших плотностях электронного потока могут появляться ореолы. Последние в основном наблюдаются на экранах, полученных методом седиментации или приплавления, но не играют никакой роли в случае применения наносителей [20]. Об устранении ореолов уже было сказано выше.

В последнее время Арденне [140] совместно с Вакенгутом подобрали смесь различных ZnCdS · Ag-люминофоров, которая излучает равномерно в видимой части спектра (*эквиэнергетический спектр*). Эта смесь по их данным состоит из люминофоров:

$$Zn_{20}Cd_{80}S_{100} \cdot Ag \ldots \lambda_{max} \approx 653\,m\mu;$$

$$Zn_{40}Cd_{60}S_{100} \cdot Ag \ldots \lambda_{max} \approx 586\,m\mu;$$

$$Zn_{80}Cd_{20}S_{100} \cdot Ag \ldots \lambda_{max} \approx 514\,m\mu;$$

$$ZnS \cdot Ag \ldots \lambda_{max} \approx 455\,m\mu.$$

Кроме того, полезно добавлять $CaWO_4$ $\lambda_{max} = 400$ mμ. Получается эквиэнергетический спектр $\lambda\lambda = 680—430$ mμ. Яркость катодолюминесценции 1,5 НК при 4000 V и 200 μA при диаметре экрана 15 *мм*. Однако согласно спектральному распределению этих катодо-

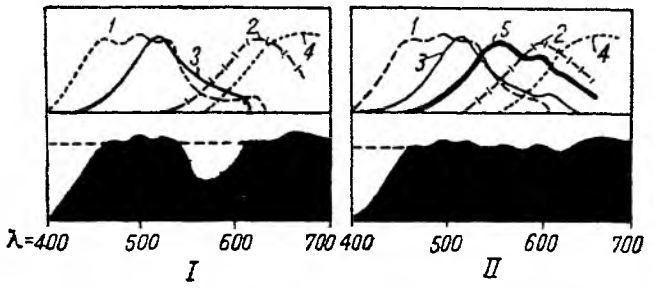


Рис. 252. Схема наложения спектров у сложного катодолюминофора с эквиэнергетическим спектром:

I—по Арденне (исправлено по Камму), *II*—с добавкой $Zn_{70}Cd_{30}S_{100} \cdot Cu$.
1 — ZnSAg, 2—$Zn_{40}Cd_{60}S_{100} \cdot Ag$, 3—$Zn_{80}Cd_{20}S_{100} \cdot Ag$, 4—$Zn_{30}Cd_{70}S_{100} \cdot Ag$,
5 —$Zn_{70}Cd_{30}S_{100} \cdot Cu$.

люминофоров по Камму [251] при таком составе должен получиться провал около 560 mμ, который можно закрыть, введя $Zn_{70}Cd_{30}S_{100}Cu$ (рис. 252).

§ 6. Применение люминофоров в фотографии и фототехнике

В фотографии и фототехнике использование явлений люминесценции и самих люминофоров может пойти по следующим направлениям:

1) использование равномерного свечения люминесцирующих экранов как источника света в сенситометрии,

2) увеличение чувствительности фотопластинок введением рентгенолюминесцирующих веществ,

3) получение дубликатов негативов как нормальных (люцидар-способ), так и увеличенных (способ Жирова),

4) копировальные процессы без помощи фотоаппаратов с применением фосфоресцирующих экранов (*люминография*),

5) получение художественных эффектов путем раскрашивания и применения светящихся красок для позитивного процесса (*фосфорография*),

6) использование вынужденного затухания для фотографии в инфракрасных лучах (*инфракрасная фосфорофотография*).

В кинотехнике были попытки применения светящихся веществ для устранения миганий. Для этого покрывают люминофором проекционный экран, который светит в темных промежутках [1].

---

[1] Герм. пат. 364387 (1921).

В сенситометре Варнерке источником света служил фосфоресцирующий экран, покрытый бальмэновским люминофором. Следует сказать, что соответствующе приготовленный люминофор, в определенных условиях возбуждения, дает определенную силу света, но в то время люминофоры были еще достаточно низких качеств. Кроме того, экран не может быть использован для цветочувствительных пластинок, так как *бальманин* (CaS · Bi) светил фиолетовым светом. Нужно сказать, что при известных, например, походных и экспедиционных условиях, модернизированно-упрощенный сенситометр Эдер-Гехта с фосфоресцирующими экранами может найти применение для определения светочувствительности фотоматериалов. Для этого следует иметь набор из трех экранов (голубого, желто-зеленого и красного), чтобы можно было бы испытывать ортохроматические и панхроматические материалы. В полевых условиях возбуждение можно производить определенным количеством медленно горящей фотовспышки или ленты магния. Применяя клин Гольдберга (сенситометр Эдер-Гехта) и предварительно калибрируя аппарат, можно добиться удовлетворительных условий.

Увеличение чувствительности фотоматериалов в основном направлено по линии рентгенофотографии, где впервые была сделана Шюттауфом попытка объединения усиливающего рентгеноэкрана с фоточувствительным слоем в одной пластинке [481]. Для этих целей был применен тонкий порошок бесцветного флуорита, рентгенолюминесцирующего ультрафиолетовым светом, но попытка не дала особого эффекта. Основной причиной неудачи следует считать сильный диффузный свет, происходящий от недостаточного измельчения вводимых люминофоров, что вызывает появление зерна [1].

Автор этой книги полагает, что довольно близко можно подойти к разрешению задачи, если люминофор и фотослой разделить, оставив их, однако, на одной и той же подложке. Для целей практического применения люминофор должен быть легко вымываемым. Этому условию удовлетворяет лишь фтористый уранил-аммоний, причем получение люминесцентных фотопластинок будет, вероятно, возможно при нанесении на основной фотослой желатинового раствора или эмульсии, который может быть затем отмыт водой перед проявлением; желатиновый экран с люминофором может быть также совершенно смыт теплой водой, при условии предварительного дубления нижнего слоя.

Вторым решением этой задачи было бы использование очень редкого случая — рентгенолюминесценции органических веществ. К числу наиболее интенсивно светящих принадлежат открытые Лютером [285] металлорганические соединения общей формулы

$$HCl \cdot R \cdot MeCl_2 \cdot xH_2O,$$

где R — азотный гетероцикл, Me—Hg, Zn, Cd.

Эти вещества обладают свечением, в 80 раз менее интенсивным, чем ортосиликат цинка. К этому же классу следует отнести недавно

[1] Франц. пат. 611670, 611672 (1926).

описанную рентгенолюминесценцию соединения α-дифенилпиридина с $HgCl_2$. По данным Вейде это вещество уже всего лишь в 6 раз слабее $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ и лишь в 2 раза $CaWO_4$, превосходя антрацен в 8 раз [472].

Согласно работе Ньюкомера [301] из многих обычных органических веществ, исследованных им, наибольшим эффектом обладают антрацен, бензолметадисульфонат натрия, салициловая кислота и нафтионат натрия. Красители, как правило, очень слабо люминесцируют или же совсем не светят.

Следует отметить, что рентгенографический эффект может быть значительно повышен при условии специальной сенсибилизации фотоматериалов к излучению экрана или, наоборот, подбором экрана, излучающего в наиболее активной области, на что был взят патент [1].

Подобного рода попытки были произведены и с целью усиления обычных фотоматериалов. Так, Мовпллин рекомендовал помещать излучающий слой под фотослой. Гендерсон считает, что это неудобно, ибо RS реагируют с веществами фотослоя, поэтому Брун рекомендует применять борные люминофоры [2]; Леви и Ландау для рентгеноматериалов советуют слой $CaWO_4$ наносить поверх фотослоя на мягкой желатине и перед проявлением смывать теплой водой.

При работе с осциллографами в случае применения комбинированного метода одновременного возбуждения люминесценции и действия на фотоматериалы по данным Зоммерфельда наилучший эффект дают рентгенопластинки, покрытые $CaWO_4$, но изображение получается более расплывчатое. Увеличить чувствительность можно еще применением пленок с двойным фотослоем и с двумя усиливающими экранами. Но так как поглощение электронов довольно значительно, то необходимо пользоваться очень быстрыми катодными лучами [398].

Наиболее простым применением люминофоров в фотографии является использование их для освещения некоторых предметов в темных комнатах (выключатели, цифры на кассетах, счетчике времени и т. п.), что с успехом применялось автором при проявлении без фонаря. В фотолюбительской практике также можно найти применение контактное — копирование при помощи фосфоресцирующих экранов вместо источников света. Применением зеленых и желтых люминофоров можно получить более контрастные отпечатки, что является одним из преимуществ способа, равно как и всегда постоянная сила света экрана. Экспозиция в зависимости от условий, экрана и материалов — от долей минуты до 15 мин. [3].

Применение люминофоров также легко разрешает проблему быстрого получения дубликатов негативов [25]. Так, Парцер-Мюльбахер на целлулоидную подложку наносят (№ 423) смесь 9,0 *г* желатины, 1,0 *г* $K_2Cr_2O_7$ и 5,0 *г* люминофора в 100 ч. воды, после чего

---

[1] Франц. пат. 806777 (1936).

[2] Герм. пат. 458212 (1928), см. также франц. пат. 615932, (1927); 689925 (1930).

[3] См. также герм. пат. 403124 (1924); 629800 (1935); ам. пат. 1910573 (1933); 1966322 (1934).

копируют под негативом и проявляют горячей водой, как при угольно-пигментной печати. Тогда на освещенных местах желатин с люминофором дубится от действия света, на темных вымывается горячей водой. Затем с полученного изображения по освещении печатают контактным способом. По Вудбэри на стекло наносят смесь декстрина, мела и $(NH_4)_2Cr_2O_7$, печатают и после этого запудривают люминофором, который прилипает на освещенных местах. Шмидт прямо покрывает с задней стороны диапозитивы светящейся краской. Можно также, наоборот, пользоваться явлением вынужденного затухания от инфракрасных лучей. Для этих целей пользуются также радиоактивными люминофорами [1].

Бау [2] вводит **(№ 424)** в бумагу смесь 150 ч. CaS, 30 ч. ZnS и 20 ч. SrS и на полученную люминесцентную бумагу производится полив светочувствительного слоя.

Развитием этих методов является *люцидар-способ* [25], предложенный Брюне и Гофингофом для получения дубликат-негативов. Вместо фотобумаги в копировальную рамку вкладывают экран и негатив, под которым производят возбуждение люминофора. Затем негатив снимают и на экран накладывают фотопластинку. Проверив этот способ, автор данной книги убедился в его быстроте и хороших результатах. Для смягчения контрастов следует брать фиолетовые люминофоры более крупного зернения, для усиления же — зеленые и желтые.

Последующим развитием люцидар-способа является разработанный Жировым способ получения увеличенных негативов. Отличие заключается в том, что пользуются конденсорным увеличителем с мощным источником освещения (не менее 500 свечей, а лучше — дуга) и проектируют изображение сначала на светящийся экран в течение 1—10 мин. Экран должен быть защищен длинной блендой [114].

На сходном принципе основан предложенный Мите [3] способ размножения копий путем непосредственной съемки через фотоаппарат на светящийся экран, но с использованием для этого явления вынужденного затухания. Для этого Мите рекомендует как особо чувствительный к инфракрасным лучам люминофор ZnS · MnU, ибо по его наблюдениям ZnS · U хорошо тушится красными лучами с длиной волны $\lambda = 700$ mμ. Фотоматериалы сенсибилизируют дииодфлуоресцеин-натрием. Экран состоит из подходящей подложки, на которую на желатине нанесен ZnS·MnU. Затем его возбуждают сильным светом и вставляют в фотоаппарат, снабженный светофильтром на 700 mμ [4]. Экспозиция занимает всего лишь несколько секунд. С одной такой съемки с экрана можно контактным печатанием получить до 15 копий, прямо на бромосеребряную бумагу [24].

Наконец, исключительные художественные эффекты получаются при фосфорографии. Простейшим решением задачи будет подкладывание под диапозитив светящегося экрана. По патентам Бау, Лефора

[1] Герм. пат. 359671 (1919).
[2] Франц. пат. 356735 (1905). О бумаге также франц. пат. 689939 (1930).
[3] Герм. пат. 352165 (1922).
[4] Например, стеклянный светофильтр ИЗОС-КС9 или КС11.

и Борда изготовляется фосфоресцирующая фотобумага. Так как люминофоры чувствительны к щелочам при проявлении и фиксировании, то они вводятся в бумажную массу или наносятся на экраны и отделяются от фотослоя (с которым сульфиды щелочноземельных металлов могут тоже реагировать) пленкой лака. Сама бумага должна быть лакирована и снаружи.

Более простым приемом, дающим большие художественные возможности, является получение фотофосфорографий путем раскрашивания разноцветными светящимися красками по методу, применяемому Жировым. Для этого требуются относительно контрастные, незавуалированные и не вялые диапозитивы, которые должны быть перед раскраской хорошо задублены. Наилучшими светящимися красками являются цинк-кадмийсульфидные, дающие зеленый, желтый и красный цвета. Для прочих же применяют сульфиды щелочноземельных металлов (фиолетовый, голубой). Смешением тонких порошков получают любые оттенки, вплоть до коричневого, который может быть приготовлен подходящим подбором смеси красного, фиолетового и небольшого количества зеленого. Нанесение производят на дammаровом лаке, при помощи кисти, с желатиновой стороны диапозитива, освещаемого темным сине-фиолетовым светом (светофильтр метилвиолетт + патентблау).

Для полноты эффекта можно соответствующие места диапозитива окрасить слабыми растворами анилиновых красок в естественные цвета.

После нанесения светящейся краски под диапозитив подкладывается картон, оклеенный белой бумагой, и все окантовывается. Получаются фотографии с непередаваемыми световыми и художественными эффектами [114].

Люминофоры на основе ZnS и ZnCdS в настоящее время предложены для использования при съемке на пленках и пластинках спектрограмм, рентгеновских снимков, микрофотографий и т. п., благодаря чему допускается значительное увеличение контрастов, способствующее лучшему распознаванию деталей. При этом способе накладывают снимок на светящийся экран и облучают ультрафиолетовым светом, так что рассеянный свет не мешает. Свет флуоресценции освещает снимок равномерно рассеянно, почему контрасты резко выступают. При этом слабо почерневшие части могут быть явственно установлены, в то время как для больших почернений не получается усиления [20].

В заключение следует упомянуть о попытке применения в цветной фотографии раствора из светящихся крупинок ZnS и также попытку использования краткосветящихся люминофоров в технике записи звука для звукового кино.

Из других применений можно еще упомянуть о применении светящихся поверхностей для освещения фотокомнат (Вилькинсон) или по Михюту при автохромном процессе.

Явление вынужденного затухания было известно еще Зеебеку и Э. Беккерелем впервые применено для исследований в инфракрасной части солнечного спектра. Затем оно было более тщательно

обследовано Ленардом, Дамсом и Гюнцем. Практически же инфракрасная фотофосфорография была широко использована Драпером-Эбнеем, Ломмелем и другими. По последним исследованиям В. Левшина [120], произведенным совместно с В. В. Антоновым-Романовским и А. А. Тумерманом, этот метод является единственным практически применимым для работы в области от 1,1 до 1,4 μ. Преимуществом метода является отсутствие искажающего влияния сложной цветности изображения. Зато выступают искажения вследствие неодинаковой чувствительности фосфоров к разным длинам волн. Последнее обстоятельство может быть, по мнению автора этой книги, в значительной степени сглажено путем применения специальных технических приемов, как, например, пользованием соответствующе подобранными сложными люминофорами и их смесями.

Процесс производят путем фотографирования объекта в темнокрасных или инфракрасных лучах, причем в кассету вместо фотопластинки вставляется светящийся экран, предварительно заряженный. Экспозиция длится несколько секунд, после чего контактным печатанием получают прямо позитив. Иногда можно дать до 20 отпечатков подряд.

По сравнению с методом фотографирования на очувствленных фотоматериалах кривые чувствительности фосфоров, исследованных В. В. Левшиным (ZnS, ZnCdS), не более сложны, чем кривые у фотопластинок (см. также М. А. Левитская, «Инфракрасные лучи», 1935, стр. 23—29). Что же касается кривой почернения, то для инфракрасной фотофосфорографии она заменяется обратной константой — кривой величины уменьшения плотности фотопластинки, имеющей весьма похожий ход почернения. Поэтому передача света и тени будет не хуже, чем при обычной фотографии. Кроме того, было найдено, что для процесса гашения действителен закон Бунзена-Роско; о теоретической части исследования — см. оригинальную статью [120].

§ 7. Люминография

Люминографией называется процесс фотосъемки плоских печатных объектов, производимый без фотоаппарата путем применения фосфоресцирующих веществ.

Для получения репродукций посредством люминографии могут быть использованы как нормальное излучение люминофоров, так и гашение посредством инфракрасных лучей.

Принцип же люминографии заключается в том, что свет от фосфоресцирующего экрана, задерживаемый тем или иным приемом в черных местах подлежащего репродукции изображения, действует на фотографический материал, производя нужный фотохимический эффект.

Это действие может производиться либо путем просвечивания изображения насквозь, либо отражением от светлых мест. Поэтому все люминографические методы сводятся к следующим приемам:

А. Методы с естественным излучением } 1) *способ просвечизания.*
Б. Методы с вынужденным затуханием свечения } 2) *способ отражения.*

Наиболее разработаны методы непосредственного использования свечения люминофоров.

Практически, выполнение люминографической съемки производится следующим образом (рис. 253). Подлежащий копированию оригинал (гравюры, чертежи, текст и т. п.) помещается изображением кверху на подходящий кусок черного картона *K*, назначение которого — не пропускать дальше света и не создавать в оригинале диффузного освещения. Для прочности этот картон помещен на кусок тонкого листового железа *Fe*. Сверху на изображение оригинала *R* накладывается светочувствительным слоем книзу фотопластинка или фотобумага *Ph*, а поверх нее предварительно освещенный фосфоресцирующий экран *L*. Вся установка зажимается под пресс на требуемое время.

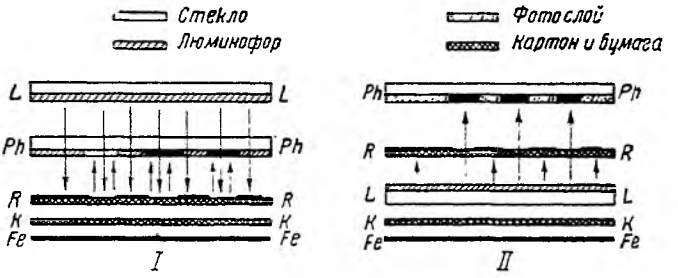


Рис. 253. Схема принципов действия различных методов люминографии.

I—метод рефлективный; *II*—метод просвечивания.

Из предыдущего описания понятно, что свет фосфоресцирующего экрана, пробивая стекло или бумагу фотоматериалов, а затем и светочувствительный слой, согласно вышеуказанному, отразится от белых мест оригинала и произведет на соответствующей части фотоэмульсии усиленное почернение, наоборот, поглотившись черными местами. Такая съемка может быть уподоблена съемке с ореолом и надо проявлять резко верхний слой, по возможности не затрагивая внутренних. Отсюда два важных практических следствия: во-первых, контакт между экраном, фотопластинкой и оригиналом должен быть очень тесным, а вся установка в процессе съемки — неподвижна, а во-вторых, будет совершенно безразлично, покрыта задняя сторона оригинала каким-нибудь текстом или рисунком, или же нет.

Последнее обстоятельство является весьма важным преимуществом по сравнению с первым вариантом люминографии (способ просвечивания), предложенным Шнаудером в 1904 г. и несколько ранее, в 1901 г., Смитом. Этот первый вариант люминографии заключается в просвечивании насквозь оригинала с обратной стороны, т. е. оба варианта могут быть представлены такими схемами для прохождения света.

Старый способ:

экран → оригинал → эмульсия.

Новый способ:.

экран → эмульсия → оригинал → эмульсия.

Отсюда видна непригодность первого варианта люминографии для оригиналов, печатанных или писанных с задней стороны. Заслугой же Ванино (совместно с Петером) является разработка второго, новейшего варианта люминографии с измененным расположением участвующих в процессе объектов и допускающего широкое применение для фотокопирования любых печатных произведений [25].

Ванино и Петер указывают следующие детали для проведения люминографической съемки. Вместо черного картона можно применять также желтый светофильтр, но последний требует осторожного обращения и отсутствия сырости. Весьма желательно для получения ровной, гладкой поверхности применение ранее указанного, тонкого гладкого листа железа. Применяемый фотоматериал не должен быть особенно светочувствителен, ибо тогда трудно варьировать экспозицию. Лучше всего применять репродукционные и диапозитивные пластинки, за неимением их следует светящемуся экрану дать некоторое время на затухание.

Обычное время действия экрана от 5 до 30 мин. По Винценту для бальманина CaS · Bi и высокочувствительных материалов требуемая экспозиция (с учетом времени затухания экрана) следующая:

После	5-минутного	затухания	. . . . .	3 сек.
»	10	»	»	15 »
»	15	»	»	25 »

Но вообще регулировать подобным образом экспозицию трудно и возможность утери малых и тонких деталей сильно возрастает.

Вместо фотопластинок можно также применять и фотобумагу, но хорошие результаты получаются только с контрастными оригиналами. Но все же на негативе в большинстве случаев выступает структура бумаги, особенно при методе просвечивания. Поэтому данный вариант, даже с применением специальных сортов так называемой негативной бумаги, в ответственных случаях непригоден. Он может иметь значение лишь для фотосъемок книжных текстов.

Цвет свечения люминографического экрана играет весьма существенную роль. По данным Ванино и Ротшильда применение экрана того или иного цвета свечения зависит в первую очередь от самого метода репродукции — будет ли это просвечивающая люминография или рефлективная. Люминофоры с фиолетовым цветом свечения применимы в основном лишь при просвечивающей люминографии и контрастных оригиналах. Для рефлективной люминографии следует употреблять более длинноволновое излучение. Вполне пригодные результаты дают люминофоры с сине-зеленым цветом свечения, а еще лучше — по Ротшильду — оранжево-желтые и оранжевые; в последнем случае следует фотоматериалы сенсибилизировать [461].

Сине-зеленые экраны дают более контрастное изображение, но непригодны для фиолетовых и голубых шрифтов и шрифтов пишущей

машины. Оранжевые же экраны еще могут давать хорошие негативы в тех случаях, когда уже отказываются работать сине-зеленые.

Поверхность светящегося экрана играет весьма важную роль. Она должна быть совершенно ровной и гладкой, без всяких штрихов, точек и т. п. Из бумажных экранов пригодны лишь те, какие получены путем переноса (стр. 398). Наилучший же эффект по наблюдениям автора получается при поливке на стекло густой эмульсии (из люминофора и даммарового лака) слоем толщиной 1—2 *мм* и использовании для целей люминографии лишь стеклянной стороны. По некоторым патентам рекомендуется соединять вместе два таких экрана и производить одновременно съемку с двух оригиналов, что дает известную экономию во времени.

Успех работы зависит в основном от трех причин — равномерного давления, правильной экспозиции и правильного проявления. Первое условие лучше всего достигается применением деревянного пресса довольно простой конструкции, предложенного Ванино и Петером.

Правильная экспозиция зависит от интенсивности свечения экрана и чувствительности фотоматериалов. Эти данные определяются эмпирически. Автором этой книги экраны для целей люминографии обычно соответственным образом паспортизировались. Необходимо полное возбуждение экрана, что достигается по данным Ванино при облучении на прямом солнечном свете в течение 1—2 мин. (на рассеянном несколько больше). Из искусственных источников света для зарядки можно пользоваться магниевой лентой (50 *см*).

Ввиду непостоянства дневного света, лучше всего для зарядки экрана пользоваться газополными электролампами (250 W—2 мин.). что особенно приложимо к новейшим экранам с оранжевым свечением. Для них достаточно 40 W, для сине-зеленых 75 W, при расстоянии от лампы 15 *см*. Сине-зеленые экраны заряжают в течение 1 мин.. оранжевые — 10 сек. При повторном употреблении уже раз заряженного экрана (вскоре после первой зарядки) часто бывает достаточно 5-секундного возбуждения.

Для обоих методов люминографии вопросы проявления тоже являются весьма актуальными и при рефлективной люминографии проявитель должен работать особо контрастно. Ванино и Петер рекомендуют для проявления либо глициновый проявитель, либо гидрохиноновый по Пунде такого состава **(№ 425):**

I.	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	40,0
	$C_6H_4(OH)_2$	8,0
	$K_4Fe(CN)_6$	8,0
	H_2O	500,0
II.	K_2CO_3	80,0
	H_2O	500,0

смешать равные части I и II, 2 капли 10%-ного раствора KBr.

Этот проявитель работает контрастно и быстро.

Ротшильд рекомендует следующий проявитель **(№ 426):**

A		*B*	
Воды	375 *мл*	Воды	200,0
Метола	1,0 »	KBr	5,0
Гидрохинона	6,0 »	Na_2CO_3	70,0
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	50,0 »		

Перед употреблением смешивают 3 ч. A + 2 ч. B + 2 ч. воды. Можно также употреблять проявитель по Ганнеке в одном растворе **(№ 427)**

Метола	1,0 *г*
Воды	700 *мл*
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	40,0 *г*
Гидрохинона	4,0 *г*
K_2CO_3	35,0 *г*
KBr	1,0 *г*

По наблюдениям Жирова вообще все быстро работающие проявители не дают хороших результатов, ибо затрагивают «ореольную внутреннюю» вуаль. Поэтому к проявлению люминографических негативов следует подходить как к проявлению снимков с большими ореолами, т. е. производить его поверхностными проявителями. Из числа таких можно привести, например, следующие рецепты:

№ 428 с мелким зерном

p-$C_6H_4(NH_2)_2 2HCl$	10,0 *г*
Na_2SO_3 безводного	60,0 *г*
Воды	1000 *мл*

Проявление 20—30 мин.

№ 429 по Фаворскому

Амидола	1,0 *г*
$NaHSO_3$	4,0—6,0 *г*
Воды	350 *мл*

Время проявления 2 часа.

№ 430 по Намиасу

Воды	1000 *мл*
Na_2SO_3 безводного	30,0 *г*
Na_2CO_3 кристаллического	90,0 *г*
Гидрохинона	7,0 *г*
Метола	2,0 *г*
KBr	2,0 *г*

Разделить пополам, проявление $1^1/_2$ мин.

В случае применения указываемых медленных проявителей проявление лучше всего вести в вертикальном положении в специальных бачках для вертикального проявления.

Кислый амидоловый проявитель по Фаворскому дает при долгом проявлении очень контрастные негативы, но перепроявить трудно даже через 8—9 час. Если хотят вести проявление долго, то уменьшают количество бисульфита до 4,0. Пластинки имеют несколько необычный вид, но великолепно передают все детали.

Из прочих проявителей заслуживает внимания для целей люминографии гидрамин (соединение гидрохинона и парафенилендиамина), легко получаемый совместной кристаллизацией кипящих насыщенных растворов равных частей гидрохинона и свободного основания $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot (+SO_2!)$. Проявление ведут с одним сульфитом, подобно рецепту с одним парафенилендиамином.

Вообще же негативы, получаемые люминографическим методом, обычно вялы и требуют для печатания особо контрастной бумаги и такого же контрастного усиления.

Для получения хороших результатов прежде всего следует учитывать рамки применимости люминографии. Объектами ее могут быть изображения с достаточными контрастами черно-белого цвета;

полутоновые объекты мало пригодны. Зато пожелтение бумаги, обратные изображения и т. п. не играют никакой роли, и при люминографии такие снимки выходят лучше, чем при дневном свете. Улучшение эффекта также получилось применением двух экранов, из которых первый кладется, как обычно, на фотопластинку, второй же помещается под оригинал. Этот вариант применим только для оригиналов с чистой задней стороной. Если же последняя напечатана, то нижний экран должен светиться слабо, верхний — с максимумом интенсивности. Хорошие результаты вообще получаются при экспозиции не больше 1 мин., что требует очень ярких люминофоров.

Еще лучшие результаты получаются применением по Ротшильду оранжево-желтых экранов и сенсибилизированных пластинок [1].

Из других вариантов люминографии интересны варианты с использованием вынужденного затухания. По патенту Шарбонно [2] для получения репродукции кладут экран заряженным слоем на изображение. Обратная сторона закрыта фильтром, пропускающим красные или инфракрасные лучи. Получают негативное изображение.

По патенту Христензена [3] способ (независимо от него по данным Ванино разработанный также Шрайбером) заключается в следующем. Люминофор ZnS получают в виде тонкой водной суспензии, взбалтывая много часов со стеклянными шариками. Затем люминофор смешивают с желатиной и глицерином подходящей консистенции и выливают на стеклянную пластину, покрытую слоем каучука. После высыхания этого слоя поверх наливают окрашенный в красный цвет слой коллодия или целлулоида, служащий светофильтром, и полученные желатиновую и целлулоидную пленки снимают вместе. Для производства репродукции сначала освещают желатиновую сторону и кладут светящейся стороной на изображение и освещают через красную сторону и потом прикладывают к фотобумаге.

Действие отвечает рефлективному методу. Получаются сразу позитивы. Можно с одного снимка иметь много копий при быстрой работе. По данным же фирмы Кодак применяют для люминографии светящиеся составы постоянного действия, а Тешенбруком был предложен даже специальный аппарат для люминографии [4]. О прочих методах люминографии — см. следующие патенты [5].

---

[1] Герм. пат. 588547 (1933), см. также герм. пат. 487625, (1929), швейц. пат. 146881 (1931).

[2] Франц. пат. 521459 (1921).

[3] Герм. пат. 354433 (1922); франц. пат. 530144 (1921); англ. пат. 160739 (1921).

[4] Швейц. пат. 137769 (1930).

[5] Герм. пат. 458212 (1928); франц. пат. 655863 (1929); ам. пат. 1910573 (1933); англ. пат. 308371 (1928); австр. пат. 137851 (1934); швейц. пат. 140126 (1930).

Таблица I

Расчет основания щелочноземельных люминофоров для получения 100 *г* препарата

Соотношения оснований								Ca			Sr			Ba		Mg	
$CaCO_3$		$SrCO_3$		$BaCO_3$		$MgCO_3$		$CaCl_2 6H_2O$	$Ca(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2 4H_2O$	$SrCl_2 6H_2O$	$Sr(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2 4H_2O$	$BaCl_2 2H_2O$	$Ba(NO_3)_2$	$MgCl_2 6H_2O$	$Mg(NO_3)_2 6H_2O$
%	моль	%	моль	%	моль	%	моль										
100	—	—	—	—	—	—	—	220	164	256	—	—	—	—	—	—	—
—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	180	146	190	—	—	—	—
—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	166	130	—	—
—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	242	305
75	—	25	—	—	—	—	—	164	123	177	45	37	48	—	—	—	—
60	~2	40	~1	—	—	—	—	132	98	153	72	58	76	—	—	—	—
50	—	50	—	—	—	—	—	110	82	128	90	73	95	—	—	—	—
40	~1	60	—	—	—	—	—	88	66	94	106	85	118	—	—	—	—
23	~1	77	~2	—	—	—	—	51	38	59	139	113	143	—	—	—	—
—	—	75	—	25	—	—	—	—	—	—	138	110	149	41	34	—	—
—	—	50	~2	50	~1	—	—	—	—	—	90	73	95	83	65	—	—
—	—	43	~1	57	~1	—	—	—	—	—	79	63	85	71	90	—	—
—	—	25	~1	75	~2	—	—	—	—	—	45	37	48	127	101	—	—
75	—	—	—	25	—	—	—	164	123	177	—	—	—	41	34	—	—
50	~2	—	—	50	~1	—	—	110	110	128	—	—	—	83	65	—	—
33	~1	—	—	67	~1	—	—	73	55	85	—	—	—	111	87	—	—
25	—	—	—	75	—	—	—	55	41	64	—	—	—	127	101	—	—
20	~1	—	—	80	~2	—	—	44	33	51	—	—	—	133	104	—	—
40	~3	35	~2	25	~1	—	—	88	66	94	62	51	67	41	34	—	—
36	~2	27	~1	47	~1	—	—	79	59	92	47	39	51	78	61	—	—
22	~1	33	~1	45	~1	—	—	48	36	56	60	72	54	75	58	—	—
17	~1	50	~2	33	~1	—	—	37	28	43	90	73	95	55	44	—	—
33	—	34	—	33	—	—	—	73	55	85	60	48	63	55	44	—	—
—	—	75	—	—	—	25	—	—	—	—	134	107	144	—	—	60	76
—	—	—	—	80	—	20	—	—	—	—	—	—	—	106	99	50	60
45	—	45	—	—	—	10	—	99	73	115	81	66	85	—	—	25	30
—	—	37,5	—	37,5	—	25	—	—	—	—	67	54	61	60	47	60	76
—	—	20	—	55	—	25	—	—	—	—	36	29	38	92	71	60	76
25	—	25	—	25	—	25	—	55	41	64	45	37	48	41	34	60	76
25	~2	40	~2	25	~1	10	~1	55	41	64	72	58	76	41	34	25	30

Таблица II

Расчет оснований для получения сульфидов щелочноземельных металлов (по тиосульфатно-восстановительному методу с использованием серы для получения ~100,0 г сульфида)

Исходные вещества	CaS	SrS		BaS		CaS-50%	SrS-50%	$CaSrS_2$, CaS-37%, SrS-63%	CaS-50%	BaS-50%	$CaBaS_2$, CaS-21%, BaS-79%	SrS-50%	BaS-50%	$SrBaS_2$, SrS-30%, BaS-70%	CaS-34%, SrS-33%, BaS-33%	CaSrBaS, CaS-32%, SrS-43%, BaS-25%
CaO	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	24	—	—	—	—	28
$CaSO_3 \cdot 2H_2O$	220	—	—	—	—	110	110	—	110	110	—	—	—	—	70	—
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	—	110	—	—	—	55	—	—	—	—	—	55	—	—	—	—
SrCO	—	—	61	—	—	—	30	—	—	—	—	—	30	40	20	—
$SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$	—	122	122	—	—	61	61	138	—	—	—	61	61	—	41	92
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	—	—	—	93	—	—	—	—	47	—	—	46	—	—	—	—
$BaCO_3$	—	—	—	—	60	—	—	—	—	30	—	—	30	—	20	—
$BaS_2O_3 \cdot H_2O$	—	—	—	80	80	—	—	—	40	40	111	40	40	70	27	37
$C_{12}H_{22}O_{11}$	58	22	22	(17)	(17)	40	40	29	37	37	23	19	19	15	32	21

Таблица III

Расчет солей при совместном осаждении сульфидов Zn и Cd для получения 100,0 г ZnCdS

Вещество \ CdS, %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	240	242	245	248	251	254	257	260	263
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	2,1	4.3	6.4	8.5	10.7	12.8	15,0	17.1	19.2
$8CdSO_4 \cdot 3H_2O$	1,8	3.5	5,3	7,1	8,9	10.7	12.5	14.4	16 2

Вещество \ CdS, %	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	260	251	236	222	207	192	177	162	148
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	21	32	43	53	64	75	85	96	107
$8CdSO_4 \cdot 3H_2O$	18	27	35	45	53	62	71	80	89

Вещество \ CdS, %	55	60	65	70	75	80	85	90	95
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	132	117	102	87	72	57	42	27	12

ЛИТЕРАТУРА

А. Непериодическая литература

а) Монографии

1. Л. Н. Богоявленский, Светящиеся составы постоянного действия (74 стр.), Петроград, 1919. (Имеет и поныне известный интерес, библиографическая редкость).

2. В. Н. Иванов, Светящиеся краски (10 стр.), Петроград, 1917 (Устарела).

3. В. Л. Левшин, Светящиеся составы (134 стр.), Москва, 1936. Краткое изложение работ советской школы С. И. Вавилова и В. Л. Левшина.

4. В. Л. Левшин, Холодный свет, Москва, 1-е изд., 1925 2-е изд. (120 стр.). 1938. (Хорошее популярное изложение вопроса).

Ожидается выход книги ак. С. И. Вавилова о люминесцентном анализе.

5. E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. 2 тома, Paris 1867/68. Исторический интерес.

6. G. Berndt. Radioaktive Leuchtfarben (108 стр.) Braunschweig 1920.

7. M. Curie, Luminescence des corps solides (146 стр.). Paris 1934. (Хорошее изложение теории вопроса).

8. M. Deribere, Les applications pratiques de la luminescence, fluorescence, phosphorescence. Lumière noire (263 стр.), Paris, 1938.

9. F. Fritz, Leuchtfarben. Geschichte; Herstellung, Eigenschaften und Anwendung (228 стр.). Berlin, 1940. (Известна автору только по анонсу.)

10. Placidus Heinrich. Die Phosphorescenz des Körper nach allen Umständen untersuchte und erläutert—5 томов (596 с.), Nürnberg, 1811—1820.

11. F. Hirschlaff, Fluorescence and Phosphorescence (130 стр.), New-York, London, (1938). Краткое, довольно хорошо систематизированное изложение вопроса.

12. Ph. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphorcenz und Fluorescenz (Handbuch der Experimentalphysik XXIII), 2 тома (1038 стр.), Leipzig, 1928. Работы Ленардовской школы.

13. Luminescence. A. General Discussion helft by the Faraday Society (240 стр.) London, 1939. Новейшие теории.

14. F. L. Nichols, E. Merrit, Studies in Luminescence. Washington, 1912.

15. F. L. Nichols, H. L. Howes, Fluorescence of the Uranyl Salts. Washington, 1919.

16. F. L. Nichols, E. Merrit, C. D. Child, Selected Topics in the Field Luminescence (Bull. Nat. Res. Conn). (Washington, 1923. С указателем литературы 1906—1922).

17. E. L. Nichols, H. L. Howes, D. T. Wilbur, Cathodoluminescence and the Luminescence of Incandescentl Solides (Carnegie Inst. Publ. № 384) (380 стр.), Washington, 1928, Сводка работ американской школы.

18. F. Perrin, Fluorescence durée élémentaire d'émisson lumineuse (Act. Scient. et Ind). Paris, 1931.

19. P. Pringsheim. Fluorescenz und Phosphorescenz im Lichte der neueren Atomtheorie. 1-е издание 1921 (223 стр.), 2-е издание (228 стр.), 3-е издание (353 стр.) Berlin, 1928. (С указателем литературы 1906—1927).
20. H. Rupp, Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. Berlin, 1937 (163 стр.). Краткий обзор теории и практики вопроса, в основном с использованием работ германской школы.
21. M. Roulleau, L'utilisation des substances phosphorescentes en Aéronautique. Un appareil de mésure des tres faibles brilliances. (Public. Scien. et Techn. du ministère de l'air № 48). Paris (40 стр.), 1934.
22. I. Schmidt, Über phosphorescierende Stoffe und Leuchtfarben, Stuttgart, 1921.
23. L. Vanino. Die künstlichen Leuchtsteine (49 стр., 1-е изд.). Heidelberg, 1906. Сводка первых работ Ванино с историей вопроса.
24. L. Vanino, Die Leuchtfarben. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Vermendung (168 стр., 2-е изд.). Stuttgart, 1935. (Обзор практических применений с указанием германских патентов).
25. L. Vanino, I. Peter, Die Luminographie (62 стр.), Wien-Leipzig, 1913.
26. L. Vanino, E. Zumbusch. Experimentalle Studien über die Luminophoren, München, 1911.
27. H. Vogels, Etudes expérimentales de la fluorescence et de la phosphorescence des colorants adsorbés sur géls colloidaux (86 стр.), Paris, 1935.
27a. Фирма «Glaswerk Fiseher»—Lichttechnische Berechnungen und Messungen an Lumophor Gläser, 55 стр., Ilmenau (1936).

б) Люминесцентный анализ

28. G. Bernheim, M. Gugo, Traité d'analyse par les raisons ultraviolets filtres (370 стр.), Paris, 1932.
29. P. W. Dankworth, Luminescenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. 1-е изд. 1928, 2-е изд. 1929 (147 стр.), 3-е изд. (190 стр.), Berlin, 1934. Русский перевод со второго издания: П. Данкворт, Люминесцентный анализ в фильтрованном ультрафиолетовом свете, Ленинград. (Устарел. С литературой до 1928).
30. M. Haitinger, Die Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie, Leipzig, 1937.
31. M. Haitinger, Fluorescenzmiroscopie, ihre Anwendung in die Histologie und Chemie (108 стр.), Leipzig, 1938.
32. I. A. Radley, J. Grant, Fluorescence Analysis in Ultraviolet Light. 1-е изд., 1933. (231 стр.), 2-е изд. (308 стр.), New-York, 1936.
33. J. Seyewitz, Les nouvelles methodes d'analyse l'emploi de la lumière de Wood dans les sciences, l'industrie, l'alimentation, la recherche de fraudes (251 стр.), Paris, 1934.

в) Статьи и главы в непериодических изданиях

34. М. Богусловский, Проект стандарта на рентгеноэкраны. Достижения в области рентгенотехники, стр. 39—42 (1932).
35. М. Богусловский, П. Савицкая, Влияние различных факторов на качество рентгеновских экранов. Достижения в области рентгенотехники, стр. 13—15 (1932).
36. С. И. Вавилов, Дополнения к статье Никольса и Меррита. «Справочник физико-химических величин», Т. Э., т. 9, стр. 268—269 (1932).
37. Его же, Люминесценция, Т. Э., т. 12, стр. 331—340 (1932).
38. Л. Верниц, Светящиеся составы временного действия, «Труды Института прикладной химии», вып. 8, стр. 46 (1927).
39. В. Гуров. Основы дальновидения, стр. 202—207, 257—260 (1936).
40. В. К. Зворыкин, Телевидение при помощи катодных трубок, стр. 23—28 (1933).

41. С. Катаев, Электронно-лучевые телевизионные трубки, стр. 572, 74, 84—85, 94—115, 237 (1936).
42. И. И. Китайгородский, Т. А. Попова, Фотолюминесценция и световая абсорбция урановых стекол, статья в книге И. И. Китайгородский «Крашение и глушение стекла», стр. 262—268 (1935).
43. И. И. Котюков, Физическая химия, 2 т., стр. 861—888 (1933).
44. А. Кучеровский, Светящиеся составы, Т. Э., т. 20, стр. 340—347 (1933—1935).
45. В. Л. Левшин, М. Аленцев, Исследование фосфоресценции кальцитов, Труды Московского геолого-разведочного института, т. 1 (1936).
46. В. Л. Левшин, Л. А. Тумерман, Фосфоры Ленарда, Справочник физико-химических величин, Т. Э. т. 9, стр. 272—288 (1932).
47. E. L. Nichols, E. Merrit, Люминесценция при низких температурах, Справочник физико-химических величин, Т. Э., т. 9, стр. 261—268 (1932).
48. Н. Сингаловский, Соли редких и цветных металлов, стр. 64—65 (ZnS) (1932).
49. И. Е. Старик, Светящиеся составы, Нерудные ископаемые, т. IV, стр. 195—198 (1929).
50. И. С. Стекольников, Катодный осциллограф, стр. 60—62 (1934).
51. А. Н. Теренин, Анализ по люминесценции, Современные физико-химические методы химического анализа, стр. 232—237 (1932).
52. Л. А. Тумерман, Дополнения к статье Никольса и Меррита, Справочник физико-химических величин, Т. Э. т. 9, стр. 269—271 (1932).
53. Б. С. Швецов, Фотолюминесценция, Новые идеи в физике, Сб. 4, стр. 63—94 (1912).
54. К. П. Яковлев, Флуоресцирующий экран для каналовых лучей. Труды Института физики, 12 стр. (1928).
55. E. Alberti, Braunsche Kathodenstrahlröhren und ihre Anwendung. Русский перевод Э. Альберти «Катодный осциллограф», стр. 33—34, 56—58, 101—102, 111 (1033).
56. M. V. Ardenne, Die Kathodenstrahlröhren und ihre Anwendung in der Schwachstromtechnik. Русский перевод М. фон-Арденне «Электронно-лучевая трубка и ее применение в технике слабых токов», стр. 82—93, 235, 367, 372—374 (1934).
57. E. V. Angerer, Technik der Experiments. Русский перевод Е. Ангерер «Лабораторная техника», стр. 141—142 (1934).
57а. E. C. C. Baly. Spectroscopie, том II, глава 4, стр. 234—355, 3 изд., London (1927).
58. C. Doelter, H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, т. 1, стр. 35—37 (алмаз), т. 4, стр. 230—250 (флуорит). Dresden—Leipzig (1912—1931).
59. W. Espe, M. Knoll, Werkstoffkunde der Hochwakuumtechnik, глава XIV, стр. 209—215 (1936). Перевод на русском языке В. Эспе, М. Кноль, Технология электровакуумных материалов, стр. 188—193 (1939).
60. Gmelins Handbuch der anorganischer Chemie, 8-е изд., т. 32 (Zn), стр. 207—216 (1925); т. 54 (W), стр. 201—203 (1933).
61. F. Heinrich, Chemie und Technologie radioaktive Stoffe, стр. 279—282, Berlin, 1918.
62. A. L. Hughes, L. A. Du Bridge, Photoelectric Phenomena. Русский перевод А. Л. Юз, Л. А. Дюбридж, «Фотоэлектрические явления», стр. 323—328, 360—361 (1936).
63. H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, т. IV, стр. 599—838 (1908). С историей вопроса от древних времен и полной литературой до 1906 г.
64. P. Kirchner, Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen (Handbuch der Experimental Physik, т. 1, 24), стр. 415—421 (1930).
65. O. Lange, Chemisch-Technische Vorschritten, 3-е изд., т. 1, стр. 556—560 (1923).
65а. R. Lorenz, W. Eitel, Pirosale, стр. 188—200, Leipzig (1926).
66. P. Pringsheim, Anregung und Emission durch Einstrahlung (Handbuch der Physik XXIII), 1-е изд. (1926), стр. 477—592, 2-е изд., 1 т., стр. 185—277 (1933).

67. Его же, Luminescenzspektra (Handbuch d. Exper. Physik XXI), стр. 574—606 (1929).
68. Его же, Luminescenzlichtquellen (Handbuch d. Exper. Physik XIX), стр. 287—307 (1928).
68a. S. L. Sheppard, Lehrbuch der Photochemie, стр. 436—452, Leipzig (1916).
69. R. Tomaschek, Darstellung und Untersuchung phosphorescieren der Stoffe (Stahler, Tiede, Richter), Handbuch der Arbeitsmethoden in der organischen Chemie, т. IV, ч. 2, стр. 327—390 (1926).
70. Его же, Fluorescenz und Phosphorescenz, Handbuch der physikalischen Optik, т. II, ч. 1 (1927).
71. Его же, Optik und Elektromik fester und flussiger Stoffe, I—II. Die Physik, 2-й т. (1 тетр.), 14 стр. (1934). 8-й т. (6 тетр.) (1940).
72. G. Urbain, Introduction à l'étude de la spectrochemie, Paris (1911).
73. G. Urbain, U. Meyer, Einführung in die Spectrochemie, стр. 123—154 (1913).
74. L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, т. 1, стр. 480—482 (1925).
75. Его же, Leuchtfarben, Ullmann's Enzyklopädie der technische Chemie, т. 7, 1-е изд. (1919), стр. 559, 2-е изд., стр. 306—314 (1931).
76. H. Wagner, Die Körperfarben. Русский перевод: Г. Вагнер «Красочные пигменты», стр. 126—128, 242—243 (1935).
77. F. Weigert, Optische Methoden der Chemie. Русский перевод: Ф. Вейгерт «Оптические методы в химии», стр. 69, 96, 153, 328—348 (1933).
78. W. Wien, Kanalstrahlen (Handbuch der Exper. Physik XIV), стр. 443—458 (1927).
79. R. W. Wood, Physical Optics. 3-е изд. Русский перевод: Р. В. Вуд «Физическая оптика», стр. 678—698 (1936).

г) Диссертации

80. Поспелов, Фосфоресценция, Томск (1914).
81. В. В. Антонов-Романовский, Закон затухания фосфоров. Труды Физического института Академии наук СССР, т. 1, вып. 2, стр. 35—94 (1937).
82. И. А. Хвостиков, Флуоресценция растворов платино-синеродистых солей (46 стр.). Труды Государственного оптического института, т. XII, вып. 104 (1937).
83. Ducca, Über luminescierende Stoffe und die Radioaktivität des Urans. München (1905).
84. F. Hirsch, Über die Bildungsgesetze der Phosphorescenzzentren bei den Erdalkaliphosphoren, Heidelberg (1912).
85. A. Gruhl, Zur Kenntnis des luminescenzfähigen Zinksilikat, Berlin (1923).
86. K. Gerard, Über die Kupferbanden der Erdalkalisulphidphosphore, Heldelberg (1925).
87. E. Körner, Greifswald (1930).
88. Tien-Huan-Tsao, Greifswald (1928).

Б. Периодическая литература

89. Н. З. Андреев, Ж. П. Х. **8**, 49—51 (1935).
90. В. В. Антонов-Романовский, ДАН СССР **3**, 432—435 (1934); **9** (2), 105—11 (1935); **11** (2) 93—96 (1936); **20**, 361—368 (1938) Ж. Ф. Х. **6**, 1021—1032 (1935).
91. И. Я. Башилов, Ж. Х. Пр. **4**, 425 (1927).
92. Н. А. Бриллиантов, З. Л. Моргенштерн, Ж.Э.Т. Ф.**8**, 401—403 (1938).
93. А. Васильев, Прилож. к прот. Казанского общества естеств. № 281, (1911), № 283 (1913).

94. А. А. Винокуров, В. Л. Левшин, ДАН СССР **11** (2) (1336); ЖФХ **8**, 181 (1936).
95. С. Герцрикен, А. Жмудский, Ж. Т. Ф. **6**, 1527—1530 (1936).
96. С. Герцрикен, З. Петренко, Ж. Т. Ф. **6**, 753—754 (1936).
97. С. Голуб, Записки Держ. физич. инст. м. Одеси **I**, вып. 6, (1930) на укр. яз.
98. Ю. Гольбрейх, Ж. Т. Ф. **3**, 1031—1044 (1933).
99. Ю. Гольбрейх, Ж. П. Х. **9**, 670—672 (1936).
100. Ю. Гольбрейх, Ж. Т. Ф. **6**, 451—458 (1936).
101. Ю. Гольбрейх, И. Егорова, Ж. П. Х. **9**, 446—450 (1936).
102. Ю. Гольбрейх, П. Шмаков, Ж. Т. Ф. **6**, 1692—1704 (1936).
103. М. Гуревич, Л. Чахров, Известия Ак. наук СССР (физ.) **№ 3**, 509—513 (1936).
104. М. Н. Дьяченко, Ж. Э. Т. Ф. **8**, 105—109 (1938): **9**, 307—309 (1939).
105. Н. Ф. Жиров (1-е сообщ.), Ж. П. Х. **2**, 109—24 (1929), У. Х. Ж. **3**, 209—229 (1928).
106. Н. Ф. Жиров (2-е сообщ.), Ж. П. Х. **2**, 785—900 (1929), У. Х. Ж. **4**, 361—378 (1929).
107. Н. Ф. Жиров (3-е сообщ.), Ж. П. Х. **3**, 675—680 (1930), У. Х. Ж. **5**, 267—274 (1930).
108. Н. Ф. Жиров (4-е сообщ.), Ж. П. Х. **3**, 1007—1021 (1930), У. Х. Ж. **5**, 365—382 (1930).
109. Н. Ф. Жиров (5-е сообщ.), Ж. П. Х. **5**, 177—192 (1932).
110. Н. Ф. Жиров (6-е сообщ.), Ж. П. Х. **7**, 343—358 (1934).
111. Н. Ф. Жиров (7-е сообщ.), Ж. П. Х. **7**, 921—925 (1934).
112. Н. Ф. Жиров, Т. Е. Гетьман и др. (8-е сообщ.), Ж. П. Х. **7**, 1382—1397 (1934).
113. Н. Ф. Жиров, Т. Е. Гетьман и др. (9-е сообщ.), Ж. П. Х. **8**, 858—863 (1935).
114. Н. Ф. Жиров, Фото Соцбудівництву **7—8**, 209—214 (1334), **9—10**, 292—300 (1934).
115. А. Зайдель, Я. Ларионов, ДАН, **10**, 247 (А. Н. Филиппов, 1936) 12, 115 (1936) 16, 449 (1937) 19, 683 (1938) 20, 351 (А. Н. Филиппов, 1938) 26, 330 (З. Л. Новикова-Монаш) ЖОХ. **8**, 943 (1938). Усп. Физ. Наук **21**, 211—235 (1939).
116. М. Л. Кац, Ж. Э. Т. Ф. 8, 100—104 (1938). ДАН, **24**, 683—686 (1939).
117. Г. Кочергин, В. Антонов-Романовский, ДАН **24**, 430—432 (1939).
118. В. Кудрявцева, ЖЭТФ. **4**, 709—716 (1934).
119. В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ 4, 1022—1032 (1934).
120. В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский, Л. А. Тумерман, ЖЭТФ 4, 1033—48 (1934).
121. В. Л. Левшин, М. Аленцев, ДАН (2) 54—56 (1935).
122. В. Л. Левшин, В. Н. Алявдин, В. В. Федоров, ДАН **25**, 107—111 (1939).
123. В. Л. Левшин, О. А. Певунова, Труды ФИАН **1**, вып. 4, 35—42 (1938).
124. В. Л. Левшин, Е. П. Рикман, ДАН **20**, 445—448 (1938).
125. В. Л. Левшин, Фридман, Ж. Ф. Х. **6**, 1277—1285 (1935).
126. И. А. Парфианович, Ж. Э. Т. Ф. **9**, 163—166 (1939).
127. М. Н. Подашевский, А. М. Полонский, ДАН **21**, 15—18 (1938).
128. Б. А. Пятницкий, ЖЭТФ **9**, 310—313, 1351 (1939) ДАН **26**, 228 (1939).
129. Соколов, Вестник ПВХО **6**, 71 (1935).
130. М. Сухаревский, Война и техника **7**, № 306—307, 38—44 (1926).
131. А. Теренин, Сообщ. IV, 213 (1921).
131а. А. С. Топорец, ДАН **15**, 245—248 (1937).
132. Л. А. Тумерман, Труды ФИАН **1**, вып. 4, 77—141 (1938).
132а. Г. Тагунов, Светотехника **5**, 207—211 (1938).

133. Н. Н. Феденеев, ЖЭТФ **8**, 404—409 (1938) **9**, 307—309 (1939).
134. С. Шиманский, Изв. Ивановознес. полит. **4**, 171—172; Сообщ. VI, 42—43 (1921).
135. К. П. Яковлев, Ж. П. Ф. **5**, (2) 23—24 (1928).
136. W. S. Andrews, Orig. Com. 8. Intern. Congress appl. Chem. **20**, 9—24 (1912).
137. E. G. Andresen, Das Licht **7**, 235 (1937); **8**, 50—54 (1938).
138. M. Ardenne, Angew. Ch. **47**, 483—484 (1934): **50**, 905—906 (1937).
139. M. Ardenne, Z. techn. Ph. **16**, 61—67 (1935). Hochfrequenztechn. u. Elekroakustik **46**, 1—4 (1935).
140. M. Ardenne, Z. Phys. **105**, 193—201; **107**, 414—419 (1937).
141. W. Arndt, Kunststoffe **16**, 173—174 (1926).
142. W. Arnold, Ann. Phys. (W.) **61**, 313—329 (1897).
143. G. Bandow, Ann. Phys. **87**, 469—508 (1928).
144. F. Bardachzi, Ch. Ztg. **37**, 1245 (1913).
145. A. Batscha, 1358, 187—193; Z. Phys. Chem. Unt. **38**, 25—28 (1925).
146. E. Becquerel, C. r. **104**, 551—553 (1887); **105**, 892 (1887); **107**, 892—895 (1888).
147. H. Becquerel, C. r. **129**, 912—917 (1899).
148. P. Bergsoe, Nyt. Tjidsskrift Fysik og Chemy **1**, 347 (1896); Ch. Ztg. Rep. **72** (1897).
149. R. Berthold, N. Riehl, F. a. d. Gebiet. d. Röntgenstrahl. **54**, 391 (1936). R. Berthold, N. Riehl, O. Vaupel, Z. Metallkunde **27**, 63—65 (1935).
150. K. Becker, H. Becker, Rose. Z. Phys. **29**, 343 (1924).
151. N. C. Beese, J. Opt. Soc. Am. **29**, 26—28, 278—282 (1939).
152. J. Beuel, Z. wiss. Phot. II, 150—158 (1912).
153. A. J. de Beaujeu, J. de Phys. et de Rad. **4**, 257—267 (1923).
154. K. Birus, M. Schön, Angew. Ch. **15**, 119 (1939).
155. B. Borries, M. Knoll, Phys. Zeit. **35**, 279—289 (1934).
156. H. C. Bryson, Oil Colour Trade I. **96** (№ 2144), 1181—1144; (№ 2145), 1235—1240; (№ 2148) 1393—1395; (№ 2149) 1451—1453; (№ 2150) 1502—1509 (1939); **97** (№ 2151) 33—35; (№ 2152) **83**; (№ 2153) 153—159; (№ 2155) 245—247 (1940).
157. P. Bretaux, C. r. **161**, 732—733, Bl. Soc. Chim. (4) **19**, 76—79 (1915).
158. Th. B. Brown, J. Opt. Soc. Am. **27**, 186—192 (1937).
159. L. Brunninghaus, C. r. **149**, 1375—1377 (1909); **144**, 835 (1907).
160. L. Brunninghaus, C. r. **144**, 1046 (1907).
161. L. Brunninghaus, J. de Phys. et de Rad. **2**, 398—402 (1931).
162. I. Bowen, Nat. **142**, 1081 (1938).
163. W. Bünger, W. Flechsig, Z. Phys. **67**, 42; **69**; 637 (1931); Götting. Nachr. **1930**, 308—316.
164. W. H. Byler, J. Am. Ch. Soc. **60**, 632—643 (1938).
165. M. Chatterjie, Z. Phys. **113**, 96 (1939).
166. H. Chomse, Z. anorg. Ch. **233**, 140—144 (1937).
167. H. Chomse, Z. anorg. Ch. **233**, 145—150 (1937).
168. H. Chomse, Lützenberger, Z. anorg. Ch. **238**, 236—240 (1938).
169. G. Claude, Lux **7** (3) 29—35 (1934); Rev. Gen. Electr. **42** (21) 181—183 (1937); Bull. Soc. Fr. Electr. (5) **9**, 307—342 (1939).
170. G. Claude, C. r. **197**, 1260—1261 (1933); **203**, 1203—1206 (1936); **207**, 1206—1207 (1938).
171. B. E. Cohn, W. D. Harkins, J. Am. Ch. Soc. **52**, 5146—5154 (1930).
172. B. E. Cohn, R. E. Nyswander, J. Opt. Soc. Am. **20**, 131—136 (1930).
173. B. E. Cohn, J. Am. Ch. Soc. **55**, 9953—957 (1933).
174. B. E. Cohn, S. C. Lind, J. Phys. Ch. **42**, 441—452 (1938).
175. R. Coustal, C. r. **190**; 1403—1405, 739—740 (1930) **196**, 1306—1307 (1933). R. Coustal, F. Prevet, C. r. **188**, 703—705 (1929).
176. M. Curie, J. Saddy, C. r. 194, 2040—2042 (1932).

177. M. Curie, C. r. 201, 1352—1353 (1935); **204**, 352—353 (1937); **202**, 751 (1936); J. de Ch. Ph. **35**, 143 (1938).
178. P. Curie, Ann. de Phys. Ch. (7) **1**, 404—444 (1903).
179. L. F. Curtis, Bureau of Stand. Nat. Res. **13**, 10 (1934); **15**, 1—4 (1935).
180. «Deleta», Ch. Trade J. **76**, 387—390 (1925).
181. V. Demant, O. Petzold, Oil, Colour Trad. J. **95**, 1279—1283 (№ 2116) 1349—1352 (№ 2117) 1423—1428 (№ 2118) 1587—1591 (№ 2120): **96**, 96—98 (№ 2126) 302—304 (№ 2129, 1939). Брит. стандарт **97** (№ 2168) 932—935 (1940).
182. Deribere, Ind. Chim. **25**, 16 (1938).
183. A. Debierne, C. r. **142**, 568—571 (1906).
184. A. Dressler, Das Licht **3**, 185, 204 (1933).
185. O. Deutschbein, Phys. Z. **33**, 874—877; Ann. Phys. (5) **12**, 712—754; Z. Phys. **77**, 489—504 (1932); Ann. Phys. (5) **20**, 783—792, 828—842 (1934).
186. O. Deutschbein, Z. Phys. **102**, 772—780 (1936).
187. S. Dushman, J. Opt. Soc. Am. **27**, 1—24 (1937).
188. A. P. Eckstein, Nat. **142**, 256 (1938), **143**, 1067 (1939).
189. I. Einig, Ch. Ztg. **55**, 31, 117 (1931); **56**, 185—186 (1932).
190. K. Endell, Sprechsaal **44**, 1—4, 85—86 (1911).
191. D. G. Engle, B. S. Hopkins, J. Opt. Soc. Am. **11**, 599 (1925).
192. H. W. Ernst, Ann. Phys. **82**, 1051—1076 (1927).
193. H. Ewert, Ann. Phys. (5) **12**, 107—136, 137—153 (1932).
194. J. Ewles, Pr. Leeds Phil. Liter. Soc. **1**, 341—5 (1929); **3**, 277—280, 416 (1937); Pr. R. Soc. London **129**, 509—519 (1930).
195. J. Ewles, Ph. M. **45**, 957 (1923); Nat. 125, 706 (1930). Pr. Roy. Soc. **A167**, 34—52 (1938).
196. J. Ewles, W. E. Martin, Pr. Leeds Phil. Liter. Soc. **3**, 557—558 (1939).
197. S. Fagerberg, Ann. Phys. **86**, 435—436 (1928); Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. (4) **7**, № 6 (1931).
198. H. Fischer, Glas. u. Apparat **15**, 89—90 (1934).
199. H. Fischer, Z. techn. Phys. **17**, 337—340 (1936).
200. S. R. Fonda, J. Opt. Soc. Am. **26**, 316—322 (1936).
201. S. R. Fonda, J. appl. Ph. **10**, 408—410 (1939), J. Ph. Chem. **43**, 561—577 (1939).
201a. R. Frerichs, Naturwiss. 26, 681—687 (1938).
202. R. Frerichs, E. Krautz, Ph. Z. **40**, 229—230 (1939).
203. H. Fromherz, W. Menschika, Z. Phys. Ch. (B) **3**, 1—40 (1929).
204. J. H. Frylender, Rev. Pr. Ch. **33**, 723—725, 757—760 (1930).
205. H. Funk, H. Steps, Z. techn. Phys. **15**, 301—306 (1934).
206. O. Gaertner, Z. techn. Ph. **16**, 9—12 (1935).
207. P. Gillard, L. Dubrul, F. Jamar, D. Crespin, Glass Ind. **19**, 99—101; Verre Silic. Ind. **9**, 253—257, 266—270 (1938).
208. J. H. Gisolf, Physica **6**, 84—96 (1939).
209. J. Glasser, J. E. Beasley, Phys. Rev. **47**, 170 (1935).
210. J. Glasser, G. R. Fonda, J. Am. Soc. Ch. **60**, 722 (1938).
211. R. Glocker, E. Kaup, H. Widmann, Ann. Phys. **85**, 313—132 (1928).
212. H. Gobrecht, Ann. Ph. (5) **31**, 181—186 (1938).
213. E. Goldstein, Sb. Wien. Ak. **80**, 51—56 (1879), Sb. Preuss. Ak. **38**, 818—828 (1900); 1976—1978 (1903).
214. N. T. Gordon, F. Seitz, F. Quinlan, J. of. Ch. Ph. **7**, 4—7 (1939).
215. D. N. Goyle, N. Singh, J. Chim. Phys. **27**, 443—451 (1930).
216. L. G. Gramm, Electr. West **81**, № 2, 24—25 (1938).
217. G. Graue, N. Riehl, Ang. Ch. **51**, 873—875 (1938).
218. de Groot, Physika **6**, 393—400, 275, 289 (1939).
219. W. Grother, L. Ph. **112**, 541 (1939).
220. A. Gruhl, Metallbörse **17**, 764, 818 (1927).

221. A. Günterschulze, F. Keller, Z. Phys. **77**, 528—538 (1932).
222. A. Günterschulze, M. Gerlach, Z. Phys. **88**, 355—357 (1934).
223. A. Grumbach, M. Ribaillier, C. r. **198**, 70—72 (1934).
224. H. Grüne, B. **37** (3) 3076—3077 (1904).
225. B. Gudden, R. Pohl, Z. Phys. **16**, 170—182; **23**, 147—149 (1923).
226. A. A. Guntz, C. r. **179**, 361—364 (1924).
227. A. A. Guntz, C. r. **174**, 1356 (1922); 177, 479—482 (1923); Ann. de Ch. (10) **5**, 157—198, 363—420; **6**, 5—44, 45—55 (1926).
228. A. A. Guntz, Chim. et Ind. **27**, № 3 458—460 (1932); **4**, 597—411 (1920). Rev. Chim. Ind. Quesn. **44**, 40—46, 61—67, 94—98 (1935).
229. A. A. Guntz, C. r. **197**, 1030—1033 (1933).
230. L. Gyulai, Z. Phys. **39**, 636—643 (1926).
231. H. Haberland, A. Köhler, Chem. Erde **9**, 88—89 (1934).
232. Van Heel, Leiden Comm. Suppl. **50**, № 169—180, 7—40 (1925), № 187, 3—14 (1931).
233. G. Heyne, M. Pirani, Z. tech. Ph. **14**, 31—33 (1937).[1]
234. S. T. Henderson, Pr. R. Soc. (A) **173**, 323—328 (1939).
235. J. G. Hidden, Electr. J. **35**, 269—272 (1938).
236. R. Hilsch, Z. Phys. **44**, 860 (1927).
237. K. A. Hoffmann, W. Ducca, B. **37**, 3407—3411 (1904).
238. K. Holzinger, Ch. Ztg. **56**, 1022 (1932).
239. W. Honrath, Ann. Phys. (5) **29**, 421—432 (1937).
240. Sh. Hoshijima, Sc. Pap. Inst. Ph. Ch. Res. **20**, 109.
241. G. E. Inman, Tr. Ill. Eng. Soc. **34**, 65 (1939): R. N. Tayer, Electr. Eng. **57** (6) 245; Tr. Ill. Eng. Soc. **33**, 8—9 (1938).
242. Satoyasuiimori, Sc. Pap. Inst. Ph. Ch. Res. **21**, 189—200 (1933).
243. Eichi. Iwase, Sc. Pap. Inst. Ph. Ch. Res. **34**, 761—764 (S. Iimori) **173—181**, 487—503 (1938) **36**, 426—436 (1939).
244. Saburo Jkawa, I. S. Ch. Japan **36**, 433—444 (1933).
245. H. Jackson, Ch. № 73, 150—151, Nat. **53**, 499, J. Ch. S. Lond. **69** 57—60 (1896); Phyl. Mag. (5) **46**, 407—414 (1898).
246. H. G. Jenkins, A. H. MacKeag, H. P. Rooksby, Nat. **143**, 976 (1939).
247. M. John, Indian J. Phys. **6**, 305—308 (1931).
248. R. P. Johnson, Ph. Rev. (2) **55**, 881; J. Opt. Soc. Am. **29**, 387—391 (1939): Bul. Am. Ph. Soc. **14** № 3; Ph. R. (2) **56**, 213 (1939). (W. L. Dawis) 283—290 (1939).
249. D. H. Kabakjian, Phys. Rev. (2) **36** (1930); **37**, 1120—1128 (1931), **53**, 919, (1936).
250. D. H. Kabakjian, Phys. Rev. (2) **51**, 365—368 (1937).
251. K. Kamm, Ann. Phys. (5) **30**, 333—353 (1937).
252. A. Karl, C. r. **195**, 1743—1745 (1932).
253. B. Karlik, Sb. Wien. Ak. (11 A) **139**, 319—326, 509—519 (1930).
254. B. Karlik, K. Przibram, Sb. Wien. Ak. (11 A) **146**, 809—822 (1937); Nat. **139**, 329 (1937).
255. H. Kautsky, H. Zocher, Z. Phys. **9**, 267—84 (1922). H. Kautsky, A. Hirsch, B. **64**, 2053 (1931); **64**, 2677 (1931); **65**, 401 (1932); Z. anorg. Ch. **222**, 126 (1935). H. Kautsky, H. de Bruin, R. Neuwirth, W. Baumeister, B. **66**, 1588 (1933). H. Kautsky, H. Merkel, Naturwiss. **27**, 195 (1939).
256. Katz, Phys. Z. U.S.S.R. **12**, 373 (1931); Katz, Schein, Nat. **139**, 883 (1936).
256a. F. Kittelmann, Ann. Ph. **40**, 177 (1915).
257. V. Klatt, Ph. Lenard, Ann. Phys. (w) **38**, 90—107 (1889). **15**, 225—282, 425—484, 635—672 (1904).
258. O. Knapp, Keram. Rundschau **44**, 363—465 (1936).
259. M. Knoll, Z. techn. Phys. **12**, 54 (1932).
260. W. H. Kohl, Canad. J. of Res. (A) **13**, 126—132 (1935).
261. W. Kordatzki, A. Schleede, F. Schroeter, Phys. Z. **27**, 392—401 (1926).

262. A. Kuppenheim, Ann. Ph. **70**, 81—112 (1923).
263. I. Kowalski, Anz. Ak. Krakau, 749—764 (1908).
264. I. Kowalski, C. Garnier, C. r. **144**, 836—839 (1907).
265. H. Kreft, K. Larche, Das Licht **8**, 133—137 (1938).
266. F. A. Kröger, Physica **6**, 369—379 (1939); **7**, 1—12 (1940).
267. A. Kutzelnigg, Z. anorg. Ch. **201**, 303—308 (1931); **223**, 251—252 (1935). A. Kutzelnigg, A. Beutel, Monatsh. **61**, 69—86 (1932); Monatsch. **70**, 297—301 (1937).
268. A. Kutzelnigg, Angew. Ch. **49**, 267—268 (1936).
269. W. Kutzner, Phys. Z. **31**, 501—503 (1930).
270. H. Lange, Ann. Ph. (5) **31**, 609; **32**, 361—377 (1938).
271. E. Lax, M. Pirani, R. Rompe, Naturw. **23**, 393—405 (1935); УФН **16**, 39—63 (1936).
272. Lecoq de Boisbaudran, C. r. **101**, 552—555, 588—592 (1885); **105**, 259—261, 301—304, 343—347, 784—788 (1887); **116**, 617—613, 674—677, **117**, 199—201 (1893).
273. Lecoq de Boisbaudran, C. r. **103**, 468—471, 629—631, 1064 (1886); **105**, 45—48, 1228—1233; **104**, 1680—1686 (1887); **106**, 452—455, 1781—1784; **107**, 311—314, 468—471, 490—498 (1888).
274. Lecoq de Boisbaudran, C. r. **103**, 1107 (1886); **104**, 330—334, 554—556, 824—826 (1887).
275. Lecoq de Boisbaudran, C. r. **104**, 1584—1585 (1887).
276. Lecoq de Boisbaudran, C. r. **106**, 1386, 1703 (1888).
277. W. Lester, Glass. Ind. **12**, 83 (1931).
278. H. W. Leverenz, J. Opt. Soc. Am. **27**, 25—35 (1937). Ph. Rew (2) **53**, 919—920 (1938).
279. H. W. Leverenz, F. Seitz, J. appl. Ph. **10**, 474—493 (1939).
280. W. L. Lewschin, Z. Phys. **43**, 230 (1927).
281. L. Levy, J. Röntgen, **12**, 13—22 (1916). Pr. Cambr. Phil. Soc. **14** 378—380 (1907); J. Ch. S. **93**, 1446—1461 (1908).
282. L. Levy, D. West, Brit. J. Radiol. **7**, 344—361, 467—469 (1934); **8**, 184—195 (1935). J. Inst. El. Eng. **79**, 11—19, 25—32 (1936). Ch. Age **42**, 169—172 (1940).
283. Th. Liebisch, Sb. Berlin. Ak. 229—240 (1912).
284. E. Loes, Ann. Phys. (5) **19**, 489—500 (1934).
285. K. Luther, Ch. Ztg. № 50 (1928).
286. E. Mac Dougall, A. W. Stewart, R. Wright, J. Ch. Soc. Lond. **111**, 663—683 (1917).
287. J. W. Marden, G. Meister, Tr. Ill. Eng. Soc. **34**, 503 (1939).
288. J. W. Marden, G. Meister, N. C. Beese, Tr. Ill. Eng. Soc. **34**, 55 (1939).
289. S. T. Martin, L. B. Headrick, J. app. Ph. **10**, 116—127 (1939).
290. H. T. Mayer, Farb. Chem. **7**, 205—206 (1936).
291. W. Medinger, Ph. Z. **40**, 517—518 (1939).
292. W. Merz, Protar, **5**, 141—145 (1939).
293. N. F. Moerman, H. H. Kraak, Rec. **58**, 34—38 (1939).
294. F. Möglich, Ang. Ch. **53**, **54—56** (1940).
295. H. Moser, Ann. Phys. **85**, 687—710 (1928).
296. J. Mourelo, C. r. **124**, 1024—1026, 1237—1239, 1521—1523 (1896); **125**, 775—777, 1098—2000 (1897); **126**, 420—428, 904—906, 1508; **127**, 299—331, 872—874 (1898); **128**, 420, 427—429, 557—559 (1899); **129**, 1227—1228 (1899).
297. J. Mourelo, Mon. Scient. Ques. (5) **12**, 177—188 (1920).
298. P. C. Mukherjie, Indian J. Ph. **13**, 185—197 (1939).
299. B. Mukopadyoy, Indian J. Ph. **7**, 307 (1932).
300. R. B. Nelson, R. P. Johnson, W. B. Nottingham, J. appl. Ph. **10**, 335 (1939) **9**, 592 (1938).
301. H. S. Newcomer, J. Am. Ch. Soc. 42, 1997—2007 (1920).
302. E. L. Nichols, Phys. Rev. (2) **21**, 713; **22**, 420—424, 425 (1923); J. Opt. Soc. Am. **13**, 661—672 (1926); **20**, 106—114 (1930).
303. E. L. Nichols, L. J. Boardmann, J. Opt. Soc. Am. **20**, 115—130 (1930).

304. E. L. Nichols, Crehore, Ph. R. (1) **11**, 161 (1894).
305. E. L. Nichols, M. A. Ewer, J. Opt. Soc. Am. **22**, 456—465 (1932).
306. E. L. Nichols, H. L. Howes, Phys. Rev. (2) **17**, 469—474, 538 (1921); **19**, 300—318 (1922); **23**, 472—477 (1923); J. Opt. Soc. Am. **6**, 42—53 (1922); **13**, 573—583 (1926); **22**, 170—189 (1932).
307. E. L. Nichols, E. Merrit, Phys. Rev. (2) **4**, 18—27 (1914); **11**, 327 (1918).
308. E. L. Nichols, M. Slattery, J. Opt. Soc. Am. **12**, 449 (1926).
309. E. L. Nichols, Stanford, J. Opt. Soc. Am. **26**, 91 (1936).
310. E. L. Nichols, B. Snow, Phil. Mag (5) **32**, 401; **33**, 19—28 (1932).
311. E. L. Nichols, F. G. Wick, J. Opt. Soc. Am. **22**, 357—368 (1932).
312. E. L. Nichols, D. T. Wilber, Phys. Rev. (2) **17**, 269, 429, 453—468 (1921).
313. H. Nitka, Ann. Phys. (5) **16**, 720—744 (1933).
314. W. B. Nottingam, J. appl. Phys. **8**, 762—778 (1937).
315. A. B. Oday, R. F. Cissel, Tr. Ill. Eng. Soc. **34**, 1165—1188 (1939).
316. R. T. Orth, P. A. Richards, L. B. Headrick, Pr. Inst. Radio. Eng. **23**, 1308 (1935).
317. H. Ortmann, N. Riel, Ann. Phys. (5) **29**, 556—568 (1937).
318. I. Papish, L. E. Hoag, Pr. Nat. Ac. Washington **13**, 726—728 (1927).
319. I. D. Parfianowitsch, S. A. Schipiegin, Acta Ph. Ch. U.R.S.S. **6**, 263 (1937).
320. O. Parkert, Sprechsaal **55**, 34—35 (1922).
321. J. P. Partington, Nat. **125**, 634—636 (1930).
322. C. C. Paterson, Electrician **120**, 99 (1938). **124**, 63 (1940).
323. W. E. Pauli, Heidelberg. Ber. 1911, 24 Abh.; Ann. Phys. **34**, 739—779 (1911).
324. W. E. Pauli, Ann. Phys. **38**, 870 (1912).
325. T. B. Perkins, H. W. Kaufmann, Pr. Inst. Radio Eng. **23**, 1324 (1935).
326. J. O. Perrin, Phys. Rev. (2) **22**, 48—57 (1923).
327. M. Pirani, Tr. Illum. Eng. London **28**, 253—258 (1935).
328. M. Pirani, A. Pittenauer, Das Licht **5**, 93—98 (1935).
329. H. Pohl, E. Rupp, Ann. Phys. **81**, 1161—1166 (1926).
330. J. Precht, Ann. Phys. (W) **61**, 330—362 (1897); **1**, 420—423 (1900).
331. J. Prevet, C. r. **188**, 903—904 (1929); **190**, 1402—1403 (1930).
332. P. Pringsheim, S. Schlivitch, Z. Phys. **61**, 297—306 (1930).
333. P. Pringsheim, H. Vogels, J. de Ch. Phys. **33**, 345 (1936).
334. K. Przibram, Sitzb. Wien. Ak (IIA) **130**, 265 (1921) **131**, 511 (1922) **132**, 261—277, 285—295 (1923) **133**, 285 (1924) **134**, 233—253 (1925) **135**, 197—211, 213—226 (1926) **136**, 43—56, 435—446, 649—684, 685—88 (1927) **137**, 409—419 (1928) **138**, 353, 483, 781 (1929) **139**, 255 (1930) **141**, 283, 576 (1932) **144**, 141—149 (1935). Z. Ph. **20**, 196—208 (1923) **45**, 230 (1926) **44**, 546; **45**, 833, 847 (1927) **102**, 5—6, 331—352 (1936) Nat. 123, 243 (1929) **135**, 100 (1935) Acta Phys. Polon. **5**, 377—80 (1936).
335. A. Quervain, Hochfreq. Tech. u. Elektroak. **54**, 151—153 (1939).
336. I. T. Randall, Proc. Ph. Soc. **49**, 46 (1937). (M. H. F. Wilkins) Nat. **143**, 978—9 (1939).
337. I. T. Randall, Pr. Roy. Soc. (A) **170**, 270—293 (1939) Nat. **142**, 113—114 (1938).
338. E. R. Raaland, Am. Paint, J. **14**, 18—24 (1930).
339. H. Rebenstorf, Z. Phys. Ch. Unt. **32**, 24 (1919).
340. B. Rhode, Ch. Ztg. **34**, 369—371 (1930). Genie civile **27**, 495—496 (1930).
341. de Rhoden, C. r. **159**, 318—320 (1914); Ann. de Ch. (9) **3**, 338—366 (1915).
342. N. Riehl, Ann. Phys. (5) **17**, 587—597 (1933).
343. N. Riehl, Ann. Phys. (5) **24**, 536—542 (1935).

344. N. Riehl, Ann. Phys. (5) **29**, 636—664 (1937).
345. N. Riehl, Das Licht **8**, 96—98; Ang. Ch. **51**, 303 (1938) Z. tech. Ph. **20**, 152—155 (1939).
346. N. Riehl, Chem. Appar. **26**, 137—144; Ch. Ztg **64**, 8—11 (1939).
347. N. Riehl, Fundamenta radiol. **4**, 3—8 (1939).
348. N. Riehl, E. A. Fick, Das Licht **9**, №№ 4, 5 (1939).
349. N. Riehl, E. A. Fick, Gasschutz, Luftschutz 1938 № 1.
350. N. Riehl, M. Schön, Z. Ph. **116**, 682—704 (1939).
351. W. Rogowski, E. Rühlemann, Arch. Elektrotechn. **24**, 591(1930).
352. W. Roos, Ann. Phys. (5) **20**, 783—792 (1934).
353. S. Rothschild, Naturwiss. **20**, 850—851 (1932); Phys. Z. **35**, 557—560 (1934), **37**, 757—763 (1936).
354. S. Rothschild, Z. Phys. Ch. (A) **172**, 188—196 (1935).
355. S. Rothschild, Z. Phys. **108**, 24—39 (1937).
356. P. Rouberti, A. Nemirowski, C. r. **169**, 233 (1919).
357. E. Rumpf, Ann. Phys. **84**, 313—322 (1927).
358. E. Rumpf, Ann. Phys. **87**, 590—594 (1928).
359. E. Rumpf, M. Travnicek, Ann. Phys. (5) **4**, 725—732 (1930).
360. E. Rupp, Ann. Phys. **72**, 81 (1923).
361. E. Rupp, Ann. Phys. **75**, 326—338 (1924).
362. E. Rutherford, Proc. R. Soc. London **83**, 561—572 (1910).
363. A. Rüttenauer, Phys. Z. **37**, 810—813; Z. techn. Phys. **17**, 384—387 (1936); **19**, 359—361 (1938); Das Licht **7**, 1—5 (1937).
364. Shun-Ichi-Satoh, Nat. **133**, 837 (1934); Sc. Pap. Inst. Phys. Ch. Res. **28**, 605—606 (1935).
365. J. Saddy, C. r. **209**, 93—95 (1939).
366. I. Schaper, Ann. Phys. **85**, 913—952 (1928).
366a. Schaum, Z. wiss. Phot. **9**, 414 (1911).
367. O. Schellenberg, Ann. Phys. **87**, 677—718 (1928); (5) **11**, 591—602 (1931); **13**, 249—264 (1932).
368. R. Schenk, Z. wiss. Phot. **29**, 219—229 (1930); Z. anorg. Ch. **211**, 209—221 (H. Pardun), 303—320 (1933); Naturw. **25**, 260—269 (1937); (W. Kroos, W. Knapper). Z. anorg. Ch. **236**, 271—295 (1938)
369. K. Scherer, R. Rübsaat, Arch. Elektrotech. **31**, 321—326 (1937).
370. E. Schlechter, Phys. Z. **24**, 29—35 (1923).
371. A. Schleede, Z. Phys. **18**, 109—112 (1923); Naturw. **14**, 586—593 (1926).
372. A. Schleede, Angew. Ch. **48**, 277 (1935).
373. A. Schleede, B. Bartels, Z. tech. Ph. **19**, 364—369; Ph. Z. **39**, 936—940 (1938).
374. A. Schleede, H. Gantzkow, Z. Phys. Ch. **106**, 37—48 (1923).
375. A. Schleede, A. Gruhl, Z. Elektroch. **29**, 41 (1923).
376. A. Schleede, Herter, Z. Phys. Ch. **106**, 386—398 (1923).
377. A. Schleede, Tien-Huan-Tsao, B. **62**, 763—768 (1929).
378. A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, Z. anorg. Ch. **233**, 49—55 (1935).
379. A. Schloemer, S. pr. Ch. (2) **133**, 54—59; Z. techn. Phys. **13**, 243—244 (1932).
380. A. Schloemer, J. pr. Ch. **137**, 40—46 (1933).
381. A. Schloemer, Glastech. Ber. **11**, 128—129 (1933); **13**, 424 (1935).
382. F. Schmidt, Ann. Phys. **63**, 264 (1920); **64**, 713 (1921), **70**, 161 (1923); **74**, 362 (1924); **83**, 213 (1927); (5) **12**, 211 (1938).
383. G. C. Schmidt, Ann. Phys. (w) 58, 102 (1896); **65**, 247 (1921).
384. G. C. Schmidt, Ann. Phys. **13**, 622—633 (1904).
385. I. Schmidt, B. **55**, 3988—3989, 4288—4289 (1922).
386. F. Schmidt, W. Zimmermann, Ann. Phys. **82**, 191—200 (1927).
387. W. Schnabel, Arch. Elektrotech. **28**, 789 (1934); Z. techn. Phys. **17**, 25—27, 139 (1936).
388. M. Schön, Z. techn. Ph. **19**, 361 (1938); Ph. Z. **39**, 940 (1938).
389. F. Schröter, Z. techn. Phys. **4**, 1, 162 (1923).

390. P. Schuhknecht, Ann. Phys. **17**, 717—727 (1905).
391. G. Schumann, Z. Phys. **98**, 252 (1935).
392. P. Schowstra, G. Lecher, Philips tech. Rund. **4**, 353—358 (1939).
393. F. Seitz, J. of. Ch. Ph. **6**, 150—162, 454—461 (1938).
394. M. Servigne, C. r. **200**, 2015—2017 (1935); **203**, 581—583 (1936); **204**, 863 (1937); **210**, 440—442 (1940) (Vassy) Rev. d'Opt. **16**, 423—427 (1937).
395. M. Servigne, C. r. **203**, 1247—1249 (1936).
396. H. Sillman, Paint, Colour, Oil, Varnish, Ink, Lacq. Manuf. 5—7 (1935).
397. M. Slattery, I. Opt. Soc. Am. **19**, 175—186 (1929).
398. E. Sommerfeld, Arch. Elektrotechn. **20**, 607 (1928).
399. R. Stadler, Ann. Phys. **80**, 741—778 (1926).
400. J. Stark, G. Wendt, Ann. Phys. **38**, 669—690 (1912).
401. W. Steubling, Phys. Z. 328—331; Z. Phys. Ch. Unterr. **38**, 200—202 (1925).
402. E. Streck, Ann. Ph. (5) **34**, 96—112 (1939); **35**, 58 (1939). Z. Ph. Ch. (A) **186**, 19—26 (1940).
403. O. Stuhlmann, J. Opt. Soc. Am. **17**, 289—293. (A. F. Daniel, 1928); **18**, 365—369 (1929).
404. F. E. Swindells, J. Opt. Soc. Am. **16**, 165—173 (1928); **23**, 129—132 (1933).
405. F. E. Swindells, X-Rays Technician **6**, 161—164, 184 (1935).
406. T. Tanaka, J. Opt. Soc. Am. **8**, 287 (1924).
407. W. Tellmann, Glass u. Apparat **16**, 17—20 (1935).
408. E. Tiede, B. **49**, 1745 (1916); Z. Elektroch. **28**, 20 — 21 (1922).
409. E. Tiede, B. **53**, 2214—2216 (1920); Phys. Z. **22**, 563 (1921).
410. E. Tiede, Z. Electroch. **44**, 586 (1938).
411. E. Tiede, Ber. **72**, 611—615 (1939).
412. E. Tiede, F. Büscher, B. **53**, 2206—2214 (1920).
413. E. Tiede, H. Chomse, B. **67**, 1988—1992 (1934); **68**, 146—148 (1935).
414. E. Tiede, F. Goldschmidt, B. **62**, 758—762 (1929).
415. E. Tiede, H. Lüders, B. **56**, 1681—1689 (1933).
416. E. Tiede, R. Pivonka, B. **64**, 2252—2258 (1931).
417. E. Tiede, A. Ragoss, B. **56**, 655—666 (1923).
418. E. Tiede, H. Reinicke, B. **66**, 666—667 (1923).
419. E. Tiede, Richter M, B. **55**, 69—74 (1922).
420. E. Tiede, A. Schleede, B. **53**, 1721 (1920).
421. E. Tiede, A. Schleede, Ann. Phys. **67**, 573—580 (1920).
422. E. Tiede, A. Schleede, Z. Elektroch. **29**, 304—306 (1923).
423. E. Tiede, M. Thimann, B. **59**, 1706 (1926).
424. E. Tiede, M. Thimann, K. Sensse, B. **61**, 1568—1573 (1928).
425. E. Tiede, H. Tomaschek, Z. Elektroch. **29**, 303—304 (1923).
426. E. Tiede, E. Villain, Ber. **73**, 274—279 (1940).
427. E. Tiede, E. Weiss, B. **65**, 364—372 (1932).
428. E. Tiede, F. Wulf, B. **55**, 588—597 (1922).
429. R. Tomaschek, Ann. Phys. **65**, 189—215 (1921); Phys. Z. **25**. 643—645 (1924).
430. R. Tomaschek, Ann. Phys. **67**, 612—648 (1922).
431. R. Tomaschek, Ann. Phys. **75**, 108—142, 561—597 (1924).
432. R. Tomaschek, Ann. Phys. **84**, 329—383, 1047—1073 (H. Tomaschek. 1927).
433. R. Tomaschek, Sb. Ges. Bef. Ges. Natw. Marburg **63**, 119—136 (1928).
434. R. Tomaschek, Acta Physica Polonica **5**, 393—408 (1936).
435. R. Tomaschek, O. Deutschbein, Phys. Z. **34**, 314—316; Nat. **131**, 473 (1933).
436. R. Tomaschek, O. Deutschbein, Z. Phys. **82**, 309 — 327 (1933).

437. R. Tomaschek, O. Deutschbein, Ann. Phys. (5) **16**, 930—48 (1933).
438. R. Tomaschek, O. Deutschbein, Glasstech. Ber. **16**, 155—163 (1938).
439. R. N. Thayer, B. T. Barnes, J. Opt. Soc. Am. **29**, 131—134 (1939).
439a. J. J. Thomson, Phil. Mag. **20**, 753 (1910).
440. M. Travnicek, Ann. Phys. **79**, 237—260 (1926), **84**, 823—829 (1927).
441. M. Travnicek, Ann. Phys. (5) **17**, 654—678 (1933).
442. M. Travnicek, Ann. Phys. (5) **30**, 224—244 (1937).
443. I. Tafel, Ann. Phys. **11**, 613—618 (1903); **14**, 206—207 (1904).
444. F. Urbach, Sb. Wien. Ak. (11 A) **139**, 353—362, 363—372, 349—352, 483—495 (1930); **135**, 149 (1926).
445. G. Urbain, C. r. **193**, 224—231 (1906); **147**, 1472 (1908); Ann. de Ch. Phys. (8) **18**, 222—288, 288—376 (1909).
446. G. Urbain, C. Scal, C. r. **144**, 30—32, 1363 (1907).
447. L. Vanino (1-e сообщ.), J. pr. Ch. **71**, 196—200 (T. Gans, 1905).
448. L. Vanino (2-e сообщ.), J. pr. Ch. **73**, 446—448 (1906).
449. L. Vanino (3-e сообщ.), J. pr. Ch. **80**, 79—86 (E. Zumbush., 1909).
450. L. Vanino (4-e сообщ.), J. pr. Ch. **82**, 193—204 (E. Zumbush., 1910).
451. L. Vanino (5-e сообщ.), J. pr. Ch. **84**, 305—317 (E. Zumbush., 1911).
452. L. Vanino (6-e сообщ.), J. pr. Ch. **121**, 374—376 (F. Schmidt, 1929).
453. L. Vanino (7-e сообщ.), J. pr. Ch. **123**, 85—88 (M. Prem, 1929).
454. L. Vanino (8-e сообщ.), J. pr Ch. **124**, 52—54 (F. Schmidt, 1929).
455. L. Vanino (9-e сообщ.), J. pr. Ch. **127**, 16—19 (1930).
456. L. Vanino, Farbe und Lack. 1927, 639—640; Phot. Ind. **28**, 780 (1930).
457. L. Vanino, Ch. Ztg. **59**, 656—657 (1935).
458. L. Vanino, Ch. Ztg. **37**, 721 (1913); **57**, 874—875 (1932); Sprechsaal **66**, 793—794 (1933); Der Photograph № 28, 110—111 (1934).
459. L. Vanino, A. Menzel, Ch. Ztg. **50**, 225—226, 651—652 (1926).
460. L. Vanino, S. Rotschild, Farbe u. Lack **1930**, 233—234. Ch. Ztg. **56**, 642 (1932); **57**, 502—503 (1933).
461. L. Vanino, S. Rotschild, Ch. Ztg. **55**, 761 (1931).
462. L. Vegard, Ann. Phys. **79**, 377 (1926); Z. Phys. **61**, 185 (1930), **79**, 471 (1932).
463. A. Verneuil, C. r. **103**, 600—603; Bull. Soc. Chim. **46**, 302—305 (1886); C. r. **104**, 501—504 (1887).
464. A. Wakenhut, Farbenchemiker **2**, 456 (1931).
465. Wawilow, Phys. Z. Sow. **5**, 369 (1934).
466. S. Wawilow, W. Lewschin, Z. Phys. **35**, 920 (1926).
467. S. Wawilow, W. Lewschin, Z. Phys. **48**, 397 (1928).
468. P. Waentig, Z. Phys. Ch. **44**, 499—500 (1903); **51**, 435—471 (1905).
469. C. W. Waggoner, Phys. Rev. **30**, 786 (1909); **31**, 358—366 (1910).
470. L. Wesh, Ann. Phys. (5) **12**, 730—742 (1932).
471. L. Wesh, Ann. Phys. (5) **12**, 742—752 (1932).
472. E. Weide, Z. wiss. Phot. **34**, 216—234 (1935).
473. W. Weyl, Sprechsaal **70**, 578—582 (1937).
474. F. Wick, Phys. Rev. (2) **3**, 382 (1914).
475. F. Wick, Ch. G. Throop, J. Opt. Soc. Am. **25**, 57—62 (1935).
476. E. Wiedemann, Ann. Phys. (w) **34**, 446—463 (1888).
477. E. Wiedemann, G. C. Schmidt, Ann. Phys. (u) **54**, 604—605 (1893); **56**, 201—254 (1895).
478. P. Wiest, Z. techn. Phys. **16**, 53 (1935).
479. D. T. Wilbur, Phys. Rev. (2) **20**, 101 (1922).
480. A. Winkelmann, R. Straubel, Ann. Phys. (w) **59**, 324—345 (1896).
481. A. Winkelmann, R. Straubel, Ann. Phys. **15**, 174 (1904).
482. P. M. Wolf, N. Riehl, Ann. Phys. (5) **11**, 103—113 (1931); Z. Elektroch. **38**, 5478 (1932); Ann. Phys. (5) **17**, 581—586 (1933); Z. techn. Phys. **16**, 142 (1935); **18**, 89 (1937).

483. P. M. Wolf, N. Riehl, Gasmaske **7**, 15—16 (1935); **8**, 102—105 (1936).
484. P. M. Wolf, N. Riehl, Das Licht **6**, 41—42 (1936).
485. G. Wollweber, Ann. Ph. (5) **34**, 29—40 (1939).
486. Farben Zeitung, **44**, 299—300 (1939).
487. Rev. Prod. Chim. Act. Sc. Réun. **38**, 582—583 (1935).
488. Дискуссия о люминесценции, проведенная в сентябре 1938 г. в Фарадеевском обществе. Trans. Faraday Soc. **35**, стр. 1—240 (1939). Доклады: а) I. T. Randall (2—14); б) F. H. Spedding (65—68); в) R. W. Gurney. N. F. Mott (69—73); г) F. Seitz (74—84); д) C. I. Milner (101—110); е) M. Curie (114—118); ж) I. Ewles (119—127); з) L. Levy, D. W. West (128—134); и) N. Riehl (135—147); к) R. Tomaschek (148—153); л) H. G. Jenkins, I. N. Bowtell (154—161); м) L. T. Minchin (163—169); н) L. I. Davies (171—177); о) G. Destriau (227—232); п) P. Pringsheim (235—240); р) Дискуссии: 85—100, 111—113, 140—147, 162, 170.
489. L. T. Minchin, Tr. Faraday Soc. **36**, 505—506 (1940).
490. V. Zworykin, J. Opt. Soc. Am. **29**, 84—91 (1939).
491. Бутаева Ф. А., Бюлл. ВЭИ № 7, 31—34; ДАН **27**, 654—657 (1940).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Цифры в квадратных скобках — ссылки на номера литературного указателя: цифры без скобок —ссылки на страницы книги.

А

Азот твердый, люминесценция [462]
Акридин красный 371
Азотная кислота, очистка 94
Активаторная сумма 40
Активаторы [159, 368, 391, 406] 15, 36, 38, 51, 59, 60, 119, 122, 131—137, 186—190
— гасящие 40, 131,
— дразнящие [353] 40
— линейчатые [124] 36
— оптимальное содержание 60, 131, 189
— полосовые 36
— сенсибилизирующие 135—137
Алкоголи, люминесценция 369, 370
Александрит, люминесценция 344
Алмаз, люминесценция [247] 343—345
Алюминия окись, анодолюминесценция [384]
— — катодолюминесценция (244, 274, 415, 416] 308—310
— — кристаллические модификации 308
— — получение люминофоров [244]
— — фотолюминесценция [415, 416], 17, 308—310
— соединения, очистка 104
Альбедо 431
Аммиак, очистка 97
Аммонийные соли, очистка 97, 98, 107, 108
Анализ люминесцентный [8, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 51, 318]
— рентгенолюминесцентный [471]
Андалузит, люминесценция 344
Анилин, очистка 98
Анодолюминесценция [54, 78, 135, 384, 400, 443] 15, 75, 76
— световые характеристики 409
Антрацен, люминесценция [162] 374, 372
Апатиты, люминесценция [210, 231, 240] 347, 356
— кадмиевые 347
Аппаратура для изготовления люминофоров 85—91, 214, 225, 290, 294
Аппаратура для исследования люминесценции 27—34
Аргон твердый, люминесценция [462]
Арагонит, люминесценция [201] 347
Асбест, очистка 98
Ацетаты, люминесценция 377—378
Ацетофенон, люминесценция [128] 374

Б

Бальманин 383
Барий платиноцианид, катодолюминесценция [152]
— — кристаллические модификации 273
— — получение 275
— — влияние примесей 274
— — рентгенолюминесценция [153, 281] 272, 273
— — радиолюминесценция [366а]
— — фотолюминесценция [12, 281] 272, 273
Бария соединения, люминесценция:
ацетат 377, 378
вольфрамат, см. вольфраматы
карбонат 326, 377
окись — 302, 305
силикат, см. силикаты
сульфат, см. сульфаты
сульфид, 158, 159, 165
— получение люминофоров 167
фторид 328
Бария соединения, очистка см. щелочноземельные соли

Бериллия соединения, люминесценция:
вольфрамат, см. вольфраматы
окись —[437, 440] 301
нитрид, см. нитриды
силикат, см. силикаты
сульфат, см. сульфаты
сульфид [414] 294
— — очистка 105
Бора нитрид, люминесценция, см. нитриды
Борная кислота, люминесценция [94, 107, 112, 123, 167, 409, 417, 428, 430] 356—363, 372, 374
Борная кислота, световые характеристики 408
— — очистка [69, 107, 111, 112] 110
— — получение люминофоров [107]
Борный ангидрид, люминесценция [111] 363
Бумага фильтровальная 99
Бура, люминесценция [308, 115] 287, 288
Бура, очистка [425] 111

В

Ванадий как активатор 177, 310
Ванадаты, люминесценция [191, 379] 266
Взрывной метод 214
Винная кислота [145] 368
Висмут как активатор [273] 160, 164, 165, 189, 198
— коллоидальный 121
Виллемит, люминесценция, см. цинк-ортосиликат
Витерит, люминесценция 347
Вода дестиллированная 94
Вода как активатор [195, 196] 333
Водорода перекись 97
Возбуждение люминесценции 20, 37
Волластонит, люминесценция 346
Вольфрам дихлорид, люминесценция 17
Вольфрам как активатор 213
Вольфраматы как вторичные растворители 138, 139, 215
— люминесценция [60]:
бария [191] 259
бериллия [191] 259
кадмия [321, 279, 356] 258
кальция, см. кальция соединения
магния [151, 248, 279] 257
свинца, активация 254
стронция [404] 259
цинка 279 258
— катодолюминесценция 252
— очистка [69, 377, 379] 106, 107
— получение люминофоров 249, 250, 252
— применение в газосветных лампах 426
— радиолюминесценция [253]
— рентгенолюминесценция [150, 450]
— уставание 252
— фотолюминесценция 252
Высвечивание нормальное 11, 24
— радиационное [295] 24
— термическое 24
— электромагнитное [361, 382, 488] 25
Выход квантовый 410
— люминесценции абсолютный 21
— световой 407
Вюрцит 184

Г

Гадолиний как активатор 237
Гадолиния окись, люминесценция 315
Газы отвержденные, люминесценция [462] 17, 62
Галлий как активатор 190, 310
Галлия окись, люминесценция [275]
Гашение фосфоресценции [295, 360] 24, 35, 188
Гаюин, люминесценция [283] 346
Германаты, люминесценция:
магния [279] 265, 266
цинка [279] 265, 266
Германий как активатор 190
Гидроксилапатит, люминесценция [413] 366
Гидроцинкит, люминесценция [267] 306
Гидденит, люминесценция 345
Гликоколл как активатор 377
Графит 432
Грунтовка 386
Гуммиарабик 388
Гипс, люминесценция, см. кальция сульфат

Д

Длительный процесс 11
Даммара 386
Дидим как активатор 280
Дистен, люминесценция 344
Длины волн возбуждения абсолютные [12, 360] 20
Длины волн гашения, абсолютные [12] 26
Дубликаты негативов, получение 437, 438

Е

Европий как активатор [165, 188, 254, 270] 57, 301, 325
Европия соли, люминесценция 57, 332

Ж

Желатин, люминофоры 369
Желатина, очистка 388
Железо, гасящее действие [176, 365, 488з] 188
Железо как активатор [367] 145, 162, 243, 295, 310
Жемчуг светящийся 420

З

Закон Бугера 26
— Бунзена—Роско 25
— Ламберта 402
— Ломмеля 402
— оптимума люминесценции [159, 194] 39, 40
— Стокса [386]
— Тальбота 431
Законы затухания люминесценции [81, 90, 117, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 373] 22, 23
Затухание люминесценции [388, 393, 465] 185, 188, 207
— — вынужденное [295, 360, 365] 12
— — нормальное 12, 37
Золото как активатор 137, 177, 198

И

Измельчение люминофоров 91, 381, 393, 394, 398
Индий как активатор 190
Индикаторы радиоактивные 52
Иттербий как активатор 325
Иттрий флуорид, люминесценция 329

К

Кадмий как активатор 198
— цинксульфид, катодолюминесценция [251, 485] 204
— — получение люминофоров [227, 355] 202, 203
— — применение в газосветных лампах 423
— — рентгенолюминесценция 264
— — фотолюминесценция [125, 226, 227, 251, 355] 52, 203
— — чистый, люминесценция [355] 203
Кадмия соединения, люминесценция:
ацетат 377
борат [151] 267
вольфрамат, см. вольфраматы
иодид [122, 268] 327
метабисиликат 243
метасиликат 243, 247
ортосиликат 243 [248]
сульфид 202, 203
— адсорбционные люминофоры 372
Кадмия соли, очистка [48, 106, 108] 104, 105
Казеин 388
Калий платиноцианид, люминесценция 273
— — получение 274
— хлорид, люминесценция [118, 133, 163] 333—341
Кальций вольфрамат активированный:
люминесценция 283, 255
применение в люминесцентных лампах 426, 427
Кальций вольфрамат чистый:
катодолюминесценция 252
люминесценция [150, 221, 222, 253, 263, 394, 404, 422]
получение люминофоров [88, 377]

250, 252
радиолюминесценция [253] 253
рентгенолюминесценция [150, 450] 253
применение в газосветных лампах 425, 428, 429
уставание люминофоров 252
фотолюминесценция 252
характеристики световые 409
Кальция соединения люминесценция:
— борат 2 8
карбонат [168] 326, 377
молибдат 258
метасиликат 247
метафосфат 287, 288 [308]
окись [276, 437] 39, 296, 297,
чистая [195, 488ж] 297
ортосиликат [380] 247, 248
селенид, см. селениды
сульфат, см. сульфаты
сульфид [215, 357, 488ж] 39, 47, 145—151, 160 — 163: получение люминофоров [2, 463] 163;
— световые характеристики 407
фторид [179] 328
фосфаты [166, 413, 474] 331, 366, 367, 268
Кальция соли, очистка, см. щелочноземляные соли
Кальцит, люминесценция [45, 121, 201] 347
Кандолюминесценция [17, 302—312, 474а, 475, 479, 488м, 489] 10, 76—80, 301, 306, 311, 317, 319, 354
Карандаши светящиеся 401
Карбазол как активатор 376
Карбонаты, люминесценция [470] 326, 377
Катодолюминесценция [17, 72, 73, 138, 139, 140, 158, 191, 192, 213, 234, 245, 259, 261, 272—276, 300, 314, 341, 379, 389, 399, 406, 445] 9, 14, 40, 58—69
— зависимость от потенциала [158, 202, 221, 222, 300, 314] 62—64
Катодолюминофоры:
визуального наблюдения 220
затухание 221, 222
универсальные 220
фотографической регистрации 220
характеристики световые 408
Клеофан, люминесценция 348
Клин Гольдберга 33, 34
Кобальт как активатор 197
— гасящее действие [488з] 264
Колорилюминесценция [92, 104, 116, 118, 127, 133, 225, 239, 256, 319, 334, 444] 53, 333—341
Константа гашения 26
Константа затухания 24, 190, 193, 207
Коэфициент затухания 405
— полезного действия [206, 226, 261] 406
— — — энергетический 406
— экономичности частный [192] 68, 410
Красители, люминесценция 369, 370, 372, 374
Краски светящиеся [2, 9, 76, 156, 180, 181, 228, 290, 338, 396] 18:
водные 388
масляные 381
цветные 383
Кремний как активатор 354
Кремния окись, люминесценция 279
— — очистка [379] 108, 109
Кремния сульфид, люминесценция [423] 349
Кремния соединения, очистка 108, 109
Криптоскоп 32
Кристаллизаторы 41
Кристаллолюминесценция 10
Кристаллоцентры 42
Кристаллы окрашенные, см. колорилюминесценция
— окрашивание 334
Куницит, люминесценция [403] 345

Л

Лаки светящиеся 384
Лампы газосветные [169, 170, 186, 322, 392] 421, 422
— — нанесение люминофоров 397
Лампы люминесцентные [132а, 169, 170, 184, 199, 241, 287, 288, 315, 392, 394, 407, 439] 421—431
Лампы неоновые [363, 488л] 423
— ртутные [439] 422, 428
— — высокого давления [265] 426, 428
— фосфоресцентные 421
Лантана окись, люминесценция 315
Лейкофан, люминесценция 346
Лимонная кислота [145] 368
Литий фторид, люминесценция 328, 330
Лития соли, как плавни 140
Литопон светящийся 383
Лучи α [1, 6, 61, 362] 72
— β [1, 6, 61] 72
— γ [1, 6, 61] 72
— каналовые [54, 78]
— катодные [17, 39, 40, 41, 55, 56, 59, 71, 72]

Лучи рентгеновые [35, 64, 471]
— ультрафиолетовые [28, 29, 30, 31, 32, 33]
— — измерение с помощью люминофоров 420
Люминесцентный анализ, см. анализ люминесцентный
Люминесцентный спектрограф 31
Люминесценция [3, 4, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 16, 36, 37, 43, 52, 63, 66, 67, 68, 142, 476, 477] 9
— захват света 430
— инфракрасная [284, 323]
— ионная 14
— история изучения [5, 10, 23, 63]
— квантовая 10
— корпускулярная 10
— кристаллов, избирательная 378
— — окрашенных, см. колорилюминесценция
— метастабильная [465] 12
— минералов, см. минералы
— низкотемпературная [47, 263, 337, 462, 488о] 332
— органических веществ [27], см.
— органолюминофоры
— рекомбинационная 12 [465]
— резонансная 37
— спонтанная 12 [465]
— трансформационная
— электронная 14
— теории [3, 7, 11, 13, 14, 16, 19, 66, 67, 70, 71, 154,.183, 217, 248, 294, 350, 388, 488, в, г, д, е, ж, и, к, п]
— ультрафиолетовая [323, 326, 367, 390, 446] 222
Люминоген 36
Люминография [25, 458, 459, 460] 440—445
Люминотипия [464], 388, 391
Люминофор глухой 82
Люминофоры [2, 9, 12, 20. 22, 23, 24, 26, 38, 44,. 46, 65, 410] 15
— адсорбционные [167, 255, 333] 55, 372
— активации
— анализ [457]
— безактиваторные, см. люминофоры чистые
— величина частиц
— визуального наблюдения 218, 219
— Видемана [383, 476, 477] 17, 319
— витроидальные 17, 56, 60
— гидратационные [195, 196] 333
— дегидратированные 331
— для научных целей
Люминофоры изготовление [9, 20, 22, 23, 24, 26, 44, 69, 74, 75, 204, 338, 340] 85—93
— классификация 17
— кристаллические 17
— Ленарда 17, 289
— методы исследования [3, 5, 12, 14, 16, 17, 63, 66, 72, 73, 77, 138, 233, 414, 490] 25—34
— обозначение состава [353, 440] 18
— обработка 91
— окрашивание [470]
— органоацетатные 377, 378
— органокарбонатные [168] 378
— органосульфатные [94] 363
— органофосфатные [166, 210] 366
— отдача световая в лампах 424, 425, 428
— прокаливание 87
— примесей влияния [287]
— разрушение от α-лучей [482]
— сложные 137—140
— смешанные [359], 245
— смешение 86
— составление 85
— стойкость 379
— технические 19
— твердость 126
— Тиде 17, 349
— толщина слоя 127, 398
— уставание [218, 219, 402, 470] 26, 68, 76, 194
— цветность излучения 232, 404, 428
— характеристики люминесцентные [226, 389] 146—159, 196, 203, 255, 271, 292, 293, 302, 303, 312, 313, 314, 322, 324, 329, 352, 353, 359—362, 428
Люминофоры световые 407—409
— — энергетические 403, 407—409
— чистые 15, 57
— цвета свечения 131, 132, 133, 139, 187, 199, 203. 213, 216, 227, 232
— белые (для телевизоров) 238
голубые 169, 170, 176, 180, 181
желто-зеленые 172, 173
желтые [454] 172, 173, 178, 180. 181
зеленые 170, 171, 172, 173, 177, 178, 180, 181, 232
красные [454] 174, 175, 179, 180, 181
оранжево-красные 174, 175
оранжевые 174, 175, 180, 181
сине-зеленые 170, 171, 181
фиолетовые 169, 170, 174, 180, 181
Люцидар-способ 438

М

Магния окись как вторичный растворитель 49, 126
Магния соединения, люминесценция: бромокись 376 [442]

вольфрамат см. вольфраматы
метасиликат см. силикаты
окись [184, 411, 437] 301, 306
ортогерманат см. германаты
ортосиликат, см. силикаты
платиноцианид 270, 272
сульфат, см. сульфаты
сульфид [366, 408, 419, 421] 289—293
— получение люминофоров 290, 293
фторид 328
титанат [426] 311
хлорокись [442] 376
Магния соли, очистка 112
Максимумы возбуждения, абсолютные [12, 360] 20
Марганец как активатор [159, 160, 208, 266, 273] 39, 60, 145, 162, 195, 207, 227, 228, 309, 310
Марганца соли, люминесценция [337] 332
Массы светящиеся 400
Мгновенное состояние 11
Мгновенный процесс 11
Медь как активатор [86, 313] 145, 162, 197, 203, 205, 206, 237, 295, 310
Меди соединения, люминесценция 333 [337]
Мезоторий 74
Металлы коллоидные 121
Метафосфорная кислота, люминесценция [166] 367
Минералы, люминесценция [58, 283] 343
— хромовые, люминесценция 344
Молибдаты, люминесценция 258
— очистка [69, 379] 106
— получение люминофоров 258
— применение в газосветных лампах 426
Молибдендихлорид 17
Монокристаллы 334
Мочевина 111, 351
Мощность световая удельная 407
Мышьяка соединения как активаторы 250

Н

Набойка щелочная 88
Надставка муфельная 91
Нанесение люминофоров [57, 98, 141, 156, 181, 260] 379
— — методы 380
Наносители 395, 396
Наполнители 381, введение 381
Натрий, силикат очистка [113] 108
Натрий сульфид, очистка [418] 108
Натрия соединения, люминесценция;
силикат [380] 248
сульфид [418] 294, 295
фторид [318, 411] 328
хлорид [92, 104, 116, 118, 126, 127, 131а, 133, 188, 256] 333—341
Нафталевый ангидрид 357
Нафталин 376
Неодим как активатор 160, 240
Никель, гашение люминесценции [164, 488з] 188, 264
Никель как активатор 145, 162, 197, 237
Ниобий как активатор 328
Ниобия окись, люминесценция 319
Нитриды, люминесценция:
алюминия [424] 354
бериллия [364] 355
бора [412, 425, 376] 350—354
Нозеан, люминесценция [283] 346

О

Окислы как вторичные растворители в катодолюминофорах 245, 267
Олова окись, люминесценция 319
Органолюминофоры 355
— ацетатные 377
— витроидальные 355
— гидратации 368
— замерзания 368
— карбонатные [168] 377
— кристаллические 374
— обезвоживания 368
Органолюминофоры плавления 368
— сульфатные [94] 363
— фосфатные [166, 210] 366
Основания люминофоров 112—117
— — расчетные таблицы 446—447
Осциллографы [41, 50, 55, 56, 335, 351, 369, 379, 387, 398] 221, 222, 437
Отдача световая 406
Очистка сырья 84, 85

П

Парафин, люминесценция [128] 374
Печать светящаяся [464] 391
Печи для прокаливания 90
Пирофосфаты, люминесценция 367
Пирофосфорная кислота, люминесценция [166] 367
Пиросоли 355
Плавни 15, 41, 117, 118

Плавни для сульфида цинка [420] 190
— для щелочноземельных сульфидов [143, 318] 140—142
Платина как активатор 309
Платиноцианиды, люминесценция [152, 153, 281, 366а] 269—275
— поляризация света 270
— трибоэффект, гасящий 272
— флуоресценция растворов [82]
Подложки 379, 380
Показатель преломления [299] 398
Полиактиватор 40, 135
Полицентры 50
Полосы главные 21
— горячие 21
— разделенные 36
— структура [406] 39, 59
— холодные 21
Полосы: F—335
L—335
S—335
U—335
Послесвечение 11, 69
Поташ, люминесценция [223] 330
Потенциал люминесценции [158, 202, 300] 62
— насыщения, критический 65
Почернения плотность 405
Празеодим как активатор [193, 270] 136, 160, 164
Применение люминофоров [141, 180, 228, 336, 345, 346, 347, 389, 396, 486, 487, 488н] 410—412
— — в военном деле [21, 129, 130, 292, 339, 348, 349, 483] 414—416
— — в газоубежищах 415—417 [292—483]
— — как индикаторов 412
— — в кинотехнике 435
— — в медицине 411, 420
— — в ПВХО 417, 418
— — в светотехнике [103, 132а, 137, 216, 201а, 135, 271, 327, 328, 484], см. лампы люминесцирующие и др.
— — в технике связи 418
— — в театральной технике 408, 420
— — в телевидении [39, 40, 41, 55, 56, 59, 316, 325, 335, 387] 431—435
— — в фотографии [114] 435—440
Проводимость люминофоров, улучшение 396
Продолжительность свечения, средняя 24
Процесс высокочастотный 69
— длительный 11
— мгновенный 11
— ультрафиолетовый 11
Проявители для люминографии 443, 444
Пудра светящаяся 420

Р

Радий 74
— регенерация из светсоставов [91]
Радиоторий 74
Радиусы атомов 52, 189
Радиолюминесценция [1, 6, 61, 147, 178, 249, 334, 342, 343, 474] 10
Радиосцинтилляция [147, 178, 249, 362] 71—74, 186
Растворители 15, 35
— влияние на цвет свечения [108, 109, 110, 159] 59, 139, 216
— вторичные 35, 138, 215, 216, 365
— для смол 384
— мягчащие 35, 49, 126
Реактивы вспомогательные 94—99
— рабочие 99—111
Редкие земли как активаторы [124, 165, 182, 186, 193, 197, 264, 272, 298, 357, 395, 431, 434, 437, 445, 446, 488к] 37, 135—137, 293, 325
— люминесценция [115, 165, 212, 434, 435, 436, 488к] 17
— разделение 121
Реонин 371
Рентгенолюминесценция [64, 95, 96, 150, 206, 209, 211, 330, 358, 390, 471, 480] 9, 69—71
Рентгенолюминесценция зависимость от длины волны [471] 70
— органических веществ [285, 301, 472] 436, 437
Рентгенолюминофоры 218—223
— визуального наблюдения [144] 219
— световые характеристики 409
— фотографической регистрации [155, 205] 219
Рентгеноэкраны, толщина слоя 71, 398
— изготовление 397, 399, 400
Рентгеноэкраны просвечивающие [34, 35, 281, 282] 218
— усиливающие [34, 35, 149, 155, 205, 220, 281, 282, 370, 405, 478] 218, 222
Решетки кристаллов и люминесценция [217, 246, 344, 357, 371, 374, 420, 422, 425, 427] 50—55
Решетки кристаллов, ослабленные места 51
Решетки кристаллов, ошибочные места 55
— — слоистые 54
Родамин, люминесценция [200] 371, 373

Родамин, применениевлюм и несцентных лампах 426
Родулиноранж, люминесценция [97] 369, 371
Родий как активатор 309, 310
Ртутные соли, люминесценция 332
Рубидий сульфид, люминесценция [418] 295
— как активатор 178
— платиноцианод, люминесценция 269
Рубин, люминесценция, см. алюминий окись

С

Сажа 432
Салициловая кислота, люминесценция [128] 374
Салициловая кислота как активатор 358
Самарий как активатор [188, 357,359, 432, 437, 440] 47—49 136, 160, 164, 165, 198, 253, 301
— — — двухвалентный 325
Самовозбуждение 24
Самогашение 24, 25
Сахар-люминофоры [97, 280, 466] 368, 369
Сахароза 111
Световспышка 24, 35
Светосумма 21
Светофильтры 397
Свинец как активатор 160, 164, 165, 189, 198, 237, 254
Свинца соединения, люминесценция:
ацетат 377, 378
сульфат [440] 325
Седиментация [98, 439а] 393
Селен, очистка 111
Селениды щелочноземельных металлов, люминесценция [256а, 324] 295, 296
— — — получение люминофоров [256а] 295, 299, 300
Селлаит, люминесценция 348
Сенситометрия 34, 405
Сенситометры с люминофорами 436
Сера, очистка [105] 110
Серебро как активатор 160, 164, 198, 205, 206, 253
Серебра соединения, люминесценция [291] 342
Серебрение экранов 397
Серная кислота, очистка 95
Сероводород, очистка 95
Сероуглерод, очистка 98
Сетки ауэровские, газокалильные 317
Силикаты, катодолюминесценция [191, 380]
— люминесценция:
бария [191] 247
бериллия [191] 247
лития [380]
магния [243, 380] 247, 248
марганца [283] 248
стронция [191] 247
хромовые, см. минералы хромовые
Силикаты, рентгенолюминесценция [113]
— температуры плавления 242
Силиковольфрамат магния, люминесценция 248
Сильвин, люминесценция, см. калий хлористый
Силоксен, люминесценция 372
Смарагд, люминесценция 344
Смолы естественные 384
— синтетические 385
Сода, люминесценция 330
Содалит, люминесценция [283] 346
Сольваты [379] 54
Соляная кислота, очистка 95
Сонолюминесценция 10
Составы светящиеся временного действия [38, 44, 49] 18, 123—182, 412, 413
— — — — высвечивание 412
Составы светящиеся постоянного действия [1, 6, 8, 44, 91] 19, 72, 183—218, 412, 413
— — — — изготовление 217, 218
— — — — убывание интенсивности свечения [8, 362] 73
Спирт этиловый, очистка 98
Спички светящиеся 420
Стекла люминесцирующие [42, 161, 198, 199, 207, 250, 258, 277, 320, 407, 473] 279—288:
боратные [308] 283—285, 287, 288
дидимовые [332] 280, 281
применение 430:
редкоземельные [186, 308, 438] 57, 281
серебряные 281
силикатные [161, 258, 277, 473] 279—283
сульфидные [473] 281
ураниловые [42, 308], 57, 279, 280
фосфатные [308], 287, 288
торий-цинк-боратные 285
цинк-боратные [172, 173, 174, 250] 284, 285
Стекла, фосфоресценция [177, 381, 488е] 57
Стироловые смолы 386

Столбики светящиеся 415
Стронцианит, люминесценция 342
Стронция соединения, люминесценция:
вольфрамат, см. вольфраматы
карбонат 326, 377
окись 297
силикат, см. силикаты
сульфат, см. сульфаты
сульфид [357] 47—49, 152—157, 162, 164, 165
сульфид получение люминофоров 166
фторид 328
— — очистка, см. щелочноземельные соли
Сульфаты, люминесценция [432, 440, 441] 321:
алюминия [432, 441, 94] 324, 364
бария [270, 432] 323
бериллия [432, 441] 322, 364
гадолиния [432] 324
иттрия [432] 324
кадмия [432, 469] 321
калия [432] 322
кальция [270, 432, 440] 322, 323, 325.
лантана [432] 324
лития [440] 322
магния [270, 432] 322, 325
рубидия [440] 322
натрия [440] 322
свинца, см. свинца соединения
стронция [270, 432] 323
тория [441] 364
цинка [432] 323
циркония [441] 364
Сульфиды коллоидные как активаторы 119
Сурьма как активатор [366] 160, 164
Сфалерит 184
Сцинтилляция 14, 72

Т

Таллий как активатор 240, 341—342
Таллия соли, люминесценция 342
Тантала окись, люминесценция 319
Температура прокаливания 144, 175, 193, 194, 235, 236, 240
Тербий как активатор 160, 164
Терефталевая кислота 357, 364, 376, 377
Термоактиваторы 131
Термолюминесценция 9, 337, 348
Тесла-люминесценция 9, 69
Тесьма светящаяся 415
Тефроит, люминесценция [283] 248
Тигли 89, 192
Тиокарбаматы 122
Тиосоли 122
Тиосульфаты 115, 130
Титан как активатор 309, 310
Титана окись, люминесценция 319
— — очистка]426] 106
Титанаты, люминесценция [191, 426]
Ткани светящиеся [134] 419
Ток насыщения, критический 65
Топаз, люминесценция 344
Тория окись, люминесценция [475] 316—319
Триболюминесценция 9
Трибоэффект гасящий [317, 427, 468, 470] 27, 42, 126, 232, 242
Трипафлавин 371
Трустит, люминесценция [283] 248
Тулий как активатор 325

У

Уваровит, люминесценция 344
Углекислота, очистка 95
Углерод как активатор 342, 350, 363
Уксусная кислота 99
Уничтожение люминесценции 26
Уран как активатор [308, 397] 198
Урана соединения, очистка [15] 106
Уранаты 266
Ураниловые соли, люминесценция [15, 232, 293, 467] 58, 275, 278
— — рентгенолюминесценция [113, 474] 278
— — световые характеристики 408
Уранил-аммоний фторид, рентгенолюминесценция [113, 148] 278
Уранилфосфат 278

Ф

Фактор усиления [370] 223, 406
Фенантрен 374, 376
Флуоресцеин, люминесценция и активация [145] 357, 364, 368, 371, 375, 378
Флуоресценция [8, 11, 12, 18, 19, 70, 71, 79, 132, 466] 9
— большой длительности 15
— резонансная 10
— сенсибилизированная 10

Флуорит, рентгенолюминесценция [95, 96, 481] 348
Флуороген 38, 188
Флуорофоры 15, 51
Фосфаты, люминесценция 331:
алюминия как вторичный растворитель
бария [166] 367
бериллия [166] 367
кадмия
калия см. калия соли
кальция, см. кальция соединения
магния [166] 367
натрия 287, 288
стронция [166] 367
цинка 268
Фосфаты, применение в газосветных лампах 426
Фосфор, люминесценция 332
Фосфоресценция [5, 10, 11, 12, 19, 20, 22, 23, 24, 26, 27, 70, 80, 146, 466] 9
— малой длительности 16
Фосфоресценция сенсибилизированная [206] 135
Фосфорная кислота, как наноситель 396
Фосфороген [229] 38, 188
Фосфорография 435, 439
Фосфороскопы 30
Фосфорофотография инфракрасная 435, 440
Фосфоры [46] 15, 51
Фотобумага светящаяся 437, 439
Фотолюминесценция [53] 9
Фотоматериалов, увеличение чувствительности 436
Фотометрия люминофоров 21, 131, 179
Фотометры с люминофорами 422
Фототропия 214, 297, 354, 327, 355
Фотоэлементы 30
— с люминофорами 320
Фотоэффект (7, 11, 12, 19, 20, 69, 225, 230, 376] 20, 26, 43, 58
Фотоэффект гасящий 26
Фториды люминесценция [165]
Фталевый ангидрид 357, 364

Х

Хемилюминесценция 10, 372
Хинин 369
Хлориды как плавни 141
Хлорофан, люминесценция 348
Хром как активатор [185] 310
Хромовые люминофоры [122, 185, 244] 36, 37, 52, 53

Ц

Целлулоза, люминофоры 372
Цемент-люминофоры [442] 375
Центры люминесценции [84, 242, 262, 343, 344, 368, 371, 380, 427, 433] 41—55
— — витроидальные [112] 42, 56, 57
— — кристаллические [203, 368, 371, 374, 375, 391, 420, 422, 425, 427] 42
— — лабильные 54
— — стабильные 54
Церий как активатор 207
Цинк как активатор 160, 164
Цинк-бериллий, силикатные люминофоры:
катодолюминесценция [248, 279, 285] 245
окислы как вторичные растворители 245
условия прокаливания 245
Цинк-марганец сульфид, люминесценция [266] 210
Цинк-метасиликатные люминофоры:
катодолюминесценция [20, 101, 113, 136, 191, 252, 278, 279] 291, 292
рентгенолюминесценция 239
получение—101, 113, 136, 191, 252
условия прокаливания 240
Цинк-ортосиликатные люминофоры:
затухание люминесценции 227
катодолюминесценция [100, 101, 201, 248, 278, 289, 300] 227
люминесценция чистого ортосиликата [272] 226, 232
получение [85, 113, 136, 252] 224, 235, 236
применение в люминесцентных лампах 424, 425
рентгенолюминесценция [375] 227
трибоэффект гасящий 232
условия прокаливания 235, 236
уставание 232
фотолюминесценция [85, 122, 151 187) 227
характеристики световые 207—409
— — основные люминофоры [262, 289, 461] 242
Цинк-сульфидные люминофоры:
активаторы 189
взрывной метод получения [110, 175, 331] 215—217
гашение люминесценции [365] 188
затухание люминесценции 185, 189, 207

катодолюминесценция [83, 251] 207
получение [1, 48, 83, 89, 175, 189, 204, 224, 227, 286, 331, 355, 385, 402, 425. 182—184, 192—194, 199, 211—217
применение в люминесцентных лампах 423
радиолюминесценция [6, 269, 342, 343, 482] 71—73
рентгенолюминесценция [144, 488в] 186, 399
условия прокаливания 193, 194
уставание 194, 208
фотолюминесценция [83, 125, 208, 226, 227, 237, 251, 355, 420, 425, 488и) 52, 185, 196
фототропия [214, 376] 184
характеристики световые 403, 407—409
Цинк селенид, как вторичный растворитель 265
Цинк-сульфид чистый, люминесценция [355, 372] 198
Цинковые соединения, люминесценция [60]:
вольфрамат, см. вольфраматы
борат 266, 267, 284, 285
гидрокарбонат [267] 306
гидросульфат [267] 306
карбонат [267]
мезодисиликат [201] 241
окись [87, 267, 378, 384, 443, 488а) 306—308
фосфат, см. фосфаты
хлорокись 376
Цинковые соли, очистка [1, 48, 69, 99, 189, 251, 379, 410] 101—104
Цинковые соли, получение 116—117
Циркон, люминесценция 348
Цирконаты, люминесценция [191]
Цирконий силикат 245
Циркония окись, люминесценция [238, 479] 315, 316

Ч

Чистота материалов 40, 81—83

Ш

Шеелит, люминесценция, см. кальций вольфрамат
Шкала Ленарда 31, 32
Шпинели, люминесценция [184] 53, 267, 311, 344
Штрихи светящиеся, видимость 415

Щ

Щелочи едкие, очистка 97
Щелочные галогениды, люминесценция [236, 239, 329, 352] 54, 340—342, см. также колорилюминесценция
Щелочноземельные гидроокиси, получение 115
— карбонаты, получение 112, 113
— окиси, получение 114
— оксидные люминофоры 296, 297, 301
— соли, очистка 99—101
— — получение 112—116
— сульфидные люминофоры:
— активаторы 131—137
— вторичные растворители 137—140
— гашение люминесценции [295,
— 366] 125, 126
— катодолюминесценция [192, 399]
— мягчащие растворители 126
— повышение стойкости 379, 385
— получение [23, 26, 38, 93, 105, 106, 108, 109, 157, 204, 257, 290, 296, 446—456] 128—131, 143—145, 163, 166—182
— рентгенолюминесценция [358, 471]
— трибоэффект гасящий [468] 126
— условия прокаливания 144
— фосфоресценция [84, 86, 146, 257, 281, 262, 295, 313, 359, 366, 382, 431, 432, 440]
— фотолюминесценция [84, 86, 431, 432, 440] 145—146
— фототропия [297, 354] 127
— чистосульфидные люминофоры [143] 129
Щелочноземельные сульфиды, получение 127—131
— — получение 115, 116
— — тиосульфаты, получение 115, 116
— фосфаты как вторичные растворители 138, 139, 215
— — получение 116

Э

Эквиэнергетический спектр, получение [140] 434
Экономии коэфициент [12] 21
Экраны для α-частиц 400, 419
— — инфракрасных лучей 419
Экраны для рентгеновских лучей, см. рентгеноэкраны
— — люминографии [396] 398
— — ультрафиолетовых лучей [401] 419

Экраны люминесцирующие 397
— — величина частиц 399
— — полив 398
— — толщина 398, 399, 71
— телевизорные 397, 431—435
— — повышение силы света 433
— — расчет силы света 433
— — стойкость 432
— — яркость пятна 434
Электролюминесценция 9
Электроны, скорость 62—69
Электроны, глубина проникновения [20] 66, 67
Элеми
Эмали светящиеся [190, 320] 389
Эмульгаторы 385
Эозин 371
Эрбий как активатор [197] 164
Эрбий окись, люминесценция
Эскулин, люминесценция 368, 375
Этилсиликат 224
Эфир этиловый 98

Я

Яркость люминесценции [102, 131, 158] 403
Яркость свечения, поверхностная 403
— — объемная 404