

NOTIZEN

Untersuchungen an Zinksulfidkristallen

Von Johannes Krumbiegel

Institut für Medizin und Biologie, Berlin-Buch, der
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Abt. Biophysik

(Direktor: Professor Dr. W. Friedrich)

(Z. Naturforsch. 9a, 903–904 [1954]; eingeg. am 9. August 1954)

Es werden ZnS-Einkristalle aus der Dampfphase hergestellt und mikroskopisch untersucht. Ihre Lumineszenz und Leitfähigkeit wird geprüft.

In einer früheren Arbeit¹ konnte gezeigt werden, daß ZnS-Kristalle für lichtelektrische Messungen geeignet sind. Bei Anregung mit monochromatischem Licht konnten an den untersuchten Kristallen zwei Maxima der Leitfähigkeit (bei 740 und 1150 m μ) beobachtet werden. Die Kristalle enthielten als Fremdstoffen Spuren von Ca, Cu, Si, Mg und Fe.

In der hier vorliegenden Arbeit haben wir vorerst der Herstellung solcher Kristalle größere Aufmerksamkeit gewidmet, um dann nach Betrachten im Mikroskop und Untersuchungen der Lumineszenzeigenschaften eine gewisse Einteilung der Kristalle vorzunehmen.

1. Herstellung der Kristalle

Die Züchtungsapparatur war der von Frerichs für CdS genauer beschriebenen ähnlich. Als Reaktionsraum diente ein Quarzrohr, in welches ein Porzellanschiffchen, gefüllt mit etwa 5 g granulierten Zinks, gesetzt wurde. Die Rohrenden waren mit Gummi-stopfen abgedichtet, durch welche mittels zweier eingepaßter Quarzröhrchen Schwefelwasserstoff geleitet wurde. Für ein schnelles Aufheizen des Reaktionsraumes sorgte ein Siemens-Plania-Rohröfen. Bei 900°C (kurz vor der Siedetemperatur des Zinks) wurde H₂S eingeleitet. War die Temperatur bis auf 1100°C angestiegen, so konnte man an den Wandungen des Schiffchens das Wachsen langer, spitzer Nadeln beobachten. Frühere Untersuchungen zeigten jedoch, daß diese nadelförmigen Kristalle für lichtelektrische Messungen, die später damit durchgeführt werden sollen, nicht geeignet sind, da diese Kristalle infolge ihrer Form schlecht zu präparieren sind. Für diese Meßzwecke eignen sich bekanntlich Kristalle in Blättchenform besonders gut. Solche Kristalle konnten durch Umsublimation bei einer Temperatur von 1500°C und leichter H₂S-Atmosphäre bis zu einer Größe von 30 mm² erhalten werden.

Nach Züchtung im direkten Gasstrom wurden neben den nadelförmigen Kristallen auch solche gefunden, welche ein wirklich spiralförmiges Kristallwachstum zeigten.

¹ J. Krumbiegel, Naturwiss. 39, 447 [1952].

* Abb. 1–10 auf Tafel S. 832 d.

2. Betrachtung der Kristalle im Mikroskop

Die im direkten Gasstrom gezüchteten Kristalle waren meist einige Zentimeter lang und hatten einen sechseckigen Querschnitt. Im allgemeinen zeigten sie kaum eine Wachstumsstörung und waren optisch vollkommen klar.

Bei Betrachtung dieser Kristalle im Polarisationsmikroskop fiel eine Auslöschrichtung genau mit der Längsrichtung der Kristalle zusammen. Dies müßte naturgemäß, und wie aus Untersuchungen an CdS-Kristallen hervorging, die Richtung der *c*-Achse sein.

Einige der nach Umsublimation entstandenen Kristalle (Blättchenform) zeigen die Abb. 1–3*.

Die in einer früheren Arbeit² mit „Riefeln“ bezeichneten Wachstumsstörungen sind auch hier erkennbar und fallen mit einer Auslöschrichtung zusammen. Bis auf wenige Ausnahmen weisen die ZnS-Kristalle jedoch immer eine zu den Riefeln senkrecht verlaufende Streifung auf (in Abb. 1 besonders gut zu erkennen). Die Ränder der Kristalle sind im Gegensatz zu den CdS-Kristallen oft gezackt. Es ist anzunehmen, daß dies eine bevorzugte Wachstumsrichtung ist und der Kristall sich an dieser Kante weiter ausbildet (Abb. 4).

Weiterhin war vereinzelt eine Zwillingsbildung der ZnS-Kristalle zu beobachten. Die Abb. 5–7 zeigen einen Zwillingskristall im Durchlicht und im polarisierten Licht. Der Winkel der Auslöschrichtung (zur Verwachsungsebene) beträgt hierbei 60°. Diese Richtungen sollten wieder die Lage der *c*-Achse angeben.

Einige der charakteristischen Kristalle in Spiralförmigkeit sind in den Abb. 8, 9 wiedergegeben. Die einzelnen Windungen der Spiralen liegen in einer Ebene. In Abb. 10 ist der vermutliche Beginn eines spiralförmigen Kristallwachstums gezeigt.

3. Lumineszenzeigenschaften der Kristalle

Bei Bestrahlung der nach Umsublimation entstandenen Kristalle mit UV-Licht wurde zunächst visuell beobachtet, daß diese ein sehr unterschiedliches Verhalten in bezug auf ihre Lumineszenz zeigen. Wir unterscheiden Kristalle mit:

1. grüner Lumineszenz,
2. hellblauer bis violetter Lumineszenz,
3. orangener Lumineszenz und
4. nichtleuchtende Kristalle.

Hierzu ist zu bemerken, daß diese untersuchten Kristalle verschiedener Lumineszenz oft aus einer Züchtung stammen. Eine spektralanalytische Untersuchung der einzelnen Kristalle auf Fremdstoffen konnte leider noch nicht durchgeführt werden.

Die Abklingzeiten der Lumineszenz der in den ersten drei Abschnitten genannten Kristalle waren sehr unter-

² L. Herforth u. J. Krumbiegel, Z. Naturforsch. 9a, 432 [1954].

schiedlich. Während die grün leuchtenden Kristalle eine Abklingzeit von etwa 25 min hatten, dauerte diese bei den blau leuchtenden nur 15 sec. Die gelbe Lumineszenz dagegen verschwand sofort nach Abschalten der UV-Lichtquelle.

4. Leitfähigkeit der ZnS-Kristalle

Alle in den vorangegangenen Abschnitten genannten Kristalle zeigten bei Anregung mit Licht eine Leitfähigkeit. Dabei waren größere Unterschiede in der

Trägheit dieser Kristalle zu beobachten. Während die grün leuchtenden Kristalle mehrere Minuten (oft bis zu einer halben Stunde) bis zur Erreichung ihres maximalen Photostromes benötigten, war diese Zeit sehr viel kürzer bei den blau und gelb leuchtenden. Besonders wenig träge waren die unter 4 genannten Kristalle. Eine ausführliche Arbeit hierüber erscheint an anderer Stelle.

Frl. Dozent Dr.-Ing. habil. Liselott Herforth darf ich auch an dieser Stelle für sehr viele anregende Diskussionen und Hinweise meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zur Frage der Assoziation von Anilin

Von Erich Fischer

Institut für allgemeine Physik der Universität Ankara

(Z. Naturforsch. 9a, 904–905 [1954]; eingeg. am 12. August 1954)

Unter einer Reihe von Dipolflüssigkeiten, die wir auf Assoziation prüften durch Messung der dielektrischen Relaxationszeit $\tau(\text{eff})$ in Abhängigkeit von der Konzentration in CCl_4 ^{1,2,3} ergab das Beispiel des Anilins Schwierigkeiten bei der Deutung². Das lag im wesentlichen daran, daß die Messung von τ bei dieser Untersuchung (wegen der dann sich erhöhenden Fehlergrenzen) nicht bis zu extrem kleinen Konzentrationen fortgesetzt worden war und daher der nach der Konzentration Null extrapolierte Wert $\tau_0(\text{eff})$ für das von Wechselwirkung unbeeinflusste Molekül mit einer Unsicherheit behaftet blieb. Dagegen führte der genau bestimmbare auffallend kleine Wert τ für konzentriertes und reines Anilin zu der Feststellung, daß hier eine Assoziation zu „langlebigen Komplexen“ (d. h. solche mit einer Lebensdauer $> 10^{-8}$ sec, der Schwingungsdauer der angewandten Wechselspannung) auszuschließen war. Für die untersuchten kleineren Konzentrationen wurde die Möglichkeit, daß die gemessenen τ -Werte (gegenüber einem besonders klein anzunehmenden τ -Wert für extrem kleine Konzentrationen) infolge einer schwachen Assoziation zu längerlebigen Komplexen erhöht sind, in der Diplomarbeit von Feßler (Tübingen 1951) erwähnt, aber in der gekürzten Veröffentlichung² wegen ihrer Unsicherheit nicht explizite ausgesprochen.

Davies⁴ bemerkt nun, daß neuere Ultrarot-Untersuchungen⁵ von Anilin in CCl_4 — im Unterschied zu entgegengesetzten oder zurückhaltenden Folgerungen anderer UR-Untersuchungen⁶ — zu einer Deutung im Sinne einer Assoziation der Anilinemoleküle führen. Allerdings können die betreffenden Autoren keine quantitativen Schlüsse (Assoziationsgrad) ziehen im Unterschied zu Davies selbst^{4,7}, der aus der Verteilung

von Anilin zwischen CCl_4 und Wasser zu einer Angabe für die Gleichgewichtskonstante zwischen Monomeren und Dimeren und für die Assoziationsenthalpie gelangt.

Um die Folgerungen aus der Relaxationsuntersuchung zu präzisieren, haben wir inzwischen versucht, durch Messung bei sehr kleinen Konzentrationen den auf die Konzentration Null extrapolierten $\tau_0(\text{eff})$ -Wert für das Anilinmolekül mit der bei unserer Methode höchsten erreichbaren Genauigkeit zu bestimmen. Wie die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate zeigen, erfolgt

| in CCl_4 | | in Benzol | |
|--------------------|---|--------------------|--|
| Konzentr. molar | $\tau(\text{eff}) \cdot 10^{11}$ sec | Konzentr. molar | $\tau(\text{eff.}) \cdot 10^{11}$ sec |
| 0,0602 | $0,66 \pm 0,05$ | | |
| 0,0347 | $0,55 \pm 0,05$ | 0,0378 | $0,52 \pm 0,05$ |
| 0,0215 | $0,46 \pm 0,05$ | 0,0233 | $0,40 \pm 0,05$ |
| 0,0134 | $0,42 \pm 0,05$ | 0,0115 | $0,30 \pm 0,10$ |
| 0,0060 | $0,39 \pm 0,08$ | | |
| $\rightarrow 0$ | $0,35 \begin{cases} + 0,12 \\ - 0,35 \end{cases}$ | $\rightarrow 0$ | $0,3 \begin{cases} + 0,1 \\ - 0,3 \end{cases}$ |

Tab. 1. Relaxationszeit $\tau(\text{eff})$ von Anilin in CCl_4 und Benzol (25° C).

nun für Konzentrationen unterhalb 0,06-molar, wo früher noch $0,66 \cdot 10^{-11}$ sec gefunden wurde, deutlich ein Absinken der τ -Werte. Dasselbe Bild gibt eine Messung in Benzol, wo die Absolutwerte von τ etwas niedriger liegen als in CCl_4 , was dem bei starren Molekülen beobachteten 20-proz. Unterschied der τ -Werte in den beiden Lösungsmitteln entspricht. Für den auf Konzentration Null extrapolierten τ -Wert führen die Messungen in CCl_4 zu einem Wert $\tau_0(\text{eff}) = 0,35 \cdot 10^{-11}$ sec mit einer Fehlergrenze $+ 0,12 \cdot 10^{-11}$ nach oben und dem vollen Betrag des Meßwertes nach unten. Der gefundene kleine Wert ist mit der bisherigen Abschät-

¹ E. Fischer, Z. Naturforsch. 8a, 168 [1953].

² E. Fischer u. R. Feßler, ebenda 8a, 177 [1953].

³ E. Fischer, ebenda 9a, 360 [1954].

⁴ M. Davies, Z. Naturforsch. 9a, 474 [1954].

⁵ N. Fuson, M.-L. Josien, R. L. Powell u. E. Utterback, J. Chem. Phys. 20, 145 [1952]; s. a. W. Gordy, J. Chem. Phys. 7, 167 [1939].

⁶ M. Freymann, Ann. chim. (11) 11, 11 [1939]; O. R. Wulf u. U. Liddel, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1064 [1935]; E. Kinsey u. J. W. Ellis, J. Chem. Phys. 5, 399 [1937]; A. M. Buswell, J. R. Dawning u. W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3252 [1939]; 62, 2759 [1940].

⁷ Vgl. Ann. Rep. Chem. Soc. (London) 43, 6 [1946].