

perungseffekt, der bei der (n,γ) -Reaktion sehr ausgeprägt ist⁵.

Es wird deshalb, wie schon auf Grund der Befunde am Ruthenocen- (^{103}Ru) , angenommen, daß der Entstehungsmechanismus der Moleküle bei der Spaltsynthese nicht genau derselbe ist wie der Retentionsmechanismus beim SZILARD-CHALMERS-Effekt.

Es taucht noch die Frage auf, warum kein $\text{Ru}(\text{CO})_5$, das andere, chemisch noch mögliche, einkernige Carbonyl der Spaltelemente gefunden wurde. Ruthenpentacarbonyl ist jedoch eine wenig stabile Verbindung, die sich schon bei Zimmertemperatur oder bei Lichteinwirkung zum Ruthenenneacarbonyl dimerisiert⁶. In den bei 90 °C sublimierten Proben konnte $\text{Ru}(\text{CO})_5$ deshalb aus Stabilitätsgründen nicht auftreten.

⁵ F. BAUMGÄRTNER u. U. ZAHN, unveröffentlicht.

⁶ W. MANCHOT u. W. J. MANCHOT, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 385 [1936]. — W. HIEBER u. H. HEUSINGER, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 179 [1957].

treten. Wir suchten es aber auch in den bei Zimmertemperatur gewonnenen Chloroform-Extrakten vergeblich.

Ob die Vermutung zutrifft, daß bei der Direkt-synthese durch Atomspaltung nur die homologen Elemente der Fängerverbindung eine Molekülbildung eingehen können, oder ob die bisher gefundene, selektive Molekülbildung nur auf der unterschiedlichen Stabilität der wenigen, chemisch möglichen Verbindungen beruht, das kann aus dem Fehlen des $\text{Ru}(\text{CO})_5$ noch nicht entschieden werden. Wir neigen zur letzten Annahme, werden diese Frage aber an einer dazu besser geeigneten Verbindungsreihe noch näher untersuchen.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. J. BORN für seine stets freundliche Förderung, sowie der Betriebsleitung und der Bestrahlungsgruppe des Forschungsreaktors München für die durchgeführten Bestrahlungen.

NOTIZEN

Bemerkungen zur Natur der Leuchtzentren in aktivatorfreien ZnS-Luminophoren

VON W. VAN GOOL und A. P. CLEIREN

Philips Forschungslaboratorium
N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven-Niederlande
(Z. Naturforsch. **16 a**, 948—950 [1961]; eingegangen am 25. April 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Wird ZnS von Fluoreszenz-Qualität mit Halogeniden geglüht, so beobachtet man nach Abkühlung während der Erregung mit langwelligem UV (3650 Å) eine blaue Lumineszenz. Dieses „himmelblaue Leuchten“ (auch selbst-aktivierte Emission oder kurz SA-Emission genannt) war Gegenstand vieler Untersuchungen. RIEHL und seine Mitarbeiter^{1–3} lieferten wichtige Beiträge auf diesem Gebiet.

So einfach auch die Herstellung solcher Phosphore sein mag, so kompliziert ist die theoretische Interpretation. Bekanntlich wird die in ZnS beobachtete Lumineszenz im allgemeinen durch Störungen im idealen Kristallgitter verursacht.

Folgende Störungen kommen in Frage:

1. Ein Überschuß an Zink, entweder im Zwischen-

gitterraum (Zn_i) oder auf Gitterstellen. Im letzten Fall entstehen leere Schwefelplätze (V_S).

2. Ein Überschuß an Schwefel. Wegen der Größe der Atome und des zur Verfügung stehenden Raums im Gitter ist hier S_i weniger wahrscheinlich als V_{Zn} .

3. Chlor auf Schwefelplätzen (Cl_S).

4. Sauerstoff auf Schwefelplätzen (O_S).

5. Assoziationen der unter 1 bis 4 genannten Gitterfehlstellen.

Das Vorhandensein von zwei oder mehr der genannten Fehlstellen ist für das Auftreten der SA-Emission notwendig.

Im folgenden wird gezeigt, daß man heute noch keine Entscheidung unter den Möglichkeiten treffen kann, einerseits wegen der mangelnden Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen der verschiedenen Forscher, und andererseits weil die Versuche noch nicht die für die Theorie notwendigen Erkenntnisse liefern.

1. Das Fehlen von Cl oder O in ZnS kann nicht hinreichend genau geprüft werden

Es ist üblich, das käufliche ZnS in einer H_2S -Atmosphäre zu glühen, um ZnCl_2 , ZnSO_4 oder H_2O zu entfernen^{1, 4–6}. Diese Methode genügt zwar für die Ent-

¹ N. RIEHL u. H. ORTMANN, Angew. Chem. **68**, 513 [1956].

² N. RIEHL u. H. ORTMANN, Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim (Bergstraße) 1957.

³ N. RIEHL u. R. SIZMANN, Z. Naturforsch. **14 a**, 394 [1959].

⁴ W. v. GOOL, Fluorescence Centres in ZnS, Thesis, Amsterdam 1961.

⁵ A. V. LAVROV, Bull. Acad. Sci. USSR, Physical Series **23**, 1337 [1959] (English Translation).

⁶ A. A. BUNDEL, A. I. RUSANOVA u. L. G. TAUSHKANOVA, Bull. Acad. Sci. USSR, Physical Series **23**, 1313 [1959] (English Translation).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

fernung von makroskopischen Mengen (z. B. 1%), schafft aber keine Sicherheit über die für die Fehlordnung wichtigen Mengen (z. B. $10^{-3}\%$). Ein befriedigendes analytisches Verfahren zur Bestimmung von Cl oder O in ZnS ist noch nicht gefunden. Vorläufige eigene Untersuchungen mit der Neutronenaktivierungsanalyse zeigten ungefähr 5 ppm Cl in ZnS, das eine Stunde lang in H_2S bei 1100°C geglüht worden war. Geringere Konzentrationen können wahrscheinlich auf diese Weise bestimmt werden. Ein Verfahren zur Sauerstoffbestimmung wurde von BORN und RIEHL angegeben⁷.

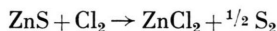
2. Ist ein Überschuß an Schwefel oder Zink für das Auftreten der SA-Emission notwendig?

Wie BLOEM und KRÖGER⁸ gezeigt haben, kann man erwarten, daß beim Glühen von ZnS im geschlossenen Vakuumgefäß oder in schwachen Strömen von N_2 , A oder anderen inerten Gasen die Zusammensetzung des Dampfes durch $p_{\text{Zn}} \approx 2 p_{\text{S}_2}$ beschrieben wird. Leider ist es nicht möglich anzugeben, ob das ZnS unter dieser Bedingung einen Überschuß an Schwefel oder Zink enthält. Viele der in der Literatur erwähnten Versuche können auch deshalb nicht gedeutet werden, weil man nicht weiß, ob sie unter Gleichgewichtsbedingungen ausgeführt wurden. Die folgenden Aussagen sind für das Weitere wichtig:

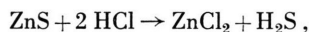
a) Die SA-Emission kann in schwefelhaltigen Atmosphären dargestellt werden, z. B. in H_2S –HCl Gemischen^{4, 9, 10}.

b) Es ist möglich, daß die SA-Emission verschwindet oder nicht auftritt, wenn der Schwefeldruck in der Atmosphäre zu gering ist. Als Beispiele wären ZnS–NaCl (siehe unten) und ZnS–Al zu nennen¹¹. Es ist wichtig, sich klar vor Augen zu halten, daß das Fehlen der SA-Emission entweder durch das Fehlen der SA-Zentren oder durch das Vorhandensein von Löschzentren verursacht wird. Es ist also möglich, daß höhere Zinkdrucke zur Bildung von Löschzentren führen (z. B. Schwefel-Fehlstellen). Der Einfluß von Löschzentren auf die Emission und auf andere physikalische Eigenschaften der Phosphore ist schon vielfach diskutiert worden¹².

In diesem Zusammenhang ist vielleicht eine Bemerkung über die „entschwefelnde“ Wirkung von Cl_2 und HCl, die von RIEHL mehrmals diskutiert wurde, angebracht. Obwohl die Entschwefelung jedem Chemiker aus der Praxis bekannt ist, zeigen die Gleichungen



und



daß das ZnS in gleichem Maße „entzinkt“ wird. In beiden Fällen wird die Fehlordnung durch den Schwefeldruck (im zweiten Fall wegen der thermischen Dissoziation von H_2S) bestimmt und nicht durch den Zinkdruck, welcher durch die an und für sich geringe Dissoziation von ZnCl_2 entsteht. Die Ergebnisse einiger kürzlich durchgeführter thermodynamischer Berechnungen zeigt Tab. 1. Hieraus geht hervor, daß HCl ungefähr gleiche Schwefeldrucke verursacht wie H_2S , aber Cl_2 sogar höhere. Nur mit H_2 bekommt man geringere Schwefeldrucke.

Atmosphäre	$\log p_{\text{Zn}}$ (Atm.)	$\log p_{\text{S}_2}$ (Atm.)
1 Atm. Cl_2	– 6,25	– 0,30
1 Atm. H_2S	– 5,82	– 1,17
1 Atm. HCl	– 5,58	– 1,64
ZnS-Dampf	– 4,17	– 4,47
1 Atm. H_2	– 3,50	– 5,80

Tab. 1. Gleichgewichtsdrucke (1200°C).

Man kann also sagen, daß gerade Cl_2 zu höheren Schwefeldrucken Veranlassung gibt. Auf diese Weise ist es klar, daß trotz entschwefelnder Wirkung von H_2 , HCl und Cl_2 die jeweils entstehende Fehlordnung von ZnS vollkommen verschieden ausfällt. Spezielle Maßnahmen sind allerdings notwendig, um Gleichgewichtsbedingungen mit diesen Atmosphären zu erhalten. In diesem Fall erhielten wir die SA-Emission mit Cl_2 - und HCl-Atmosphären, auch wenn möglichst sauber gearbeitet wurde (siehe Abschnitt 3).

3. Ist das Vorhandensein von Sauerstoff für das Auftreten der SA-Emission notwendig?

RIEHL und seine Mitarbeiter haben oft betont, daß Sauerstoff für das Auftreten der SA-Emission notwendig sei^{2, 3}. Die Veranlassung zu dieser Aussage war das Fehlen der SA-Emission, wenn ZnS mit NaCl ohne Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Verbindungen geglüht worden war. Auch das Vorhandensein von HCl in der Atmosphäre würde nach der Ansicht von RIEHL nur dann zu SA-Emission führen, wenn Sauerstoff in irgendeiner Form vorhanden ist.

Leider gibt es nun keine Übereinstimmung zwischen den verschiedenen einschlägigen Forschern. SCHLEEDE erwähnt das Auftreten der SA-Emission, wenn ZnS in HCl geglüht wird¹³. Auch KRÖGER hatte diese Beobachtung früher schon gemacht⁹. Es wäre natürlich möglich, daß nur RIEHL und ORTMANN Sauerstoff in genügendem Maße entfernt hatten. In eigenen Versuchen wurde HCl durch eine stark Sauerstoff absorbierende CrCl_2 -Lösung geleitet, dann mit P_2O_5 getrocknet und für das

⁷ H. J. BORN u. N. RIEHL, *Angew. Chem.* **72**, 559 [1960].

⁸ J. BLOEM u. F. A. KRÖGER, *Z. Phys. Chem.*, N.F. **7**, 15 [1956].

⁹ F. A. KRÖGER u. J. E. HELLINGMAN, *J. Electrochem. Soc.* **93**, 156 [1948].

¹⁰ W. VAN GOOL u. A. P. CLEIREN, *Philips Res. Repts.* **15**, 238 [1960].

¹¹ J. S. PRENER u. D. J. WEIL, *J. Electrochem. Soc.* **106**, 409 [1959].

¹² H. A. KLASSENS, *Phys. Chem. Solids* **7**, 175 [1958] und **9**, 185 [1959].

¹³ A. SCHLEEDE, *Chem. Ber.* **90**, 1162 [1957].

Glühen von ZnS benutzt. Obwohl das ZnS von uns vorher zur Entfernung von ZnSO_4 und H_2O ebenfalls in gesäubertem H_2S geglüht worden war, wurde auch hier eine starke SA-Emission erhalten¹⁰.

Obwohl SCHLEEDER mit $\text{ZnS}-\text{NaCl}-\text{N}_2$ und $\text{ZnS}-\text{NaCl}-\text{S}_2$ die blaue Emission erhielt, wurde neuerdings von LAVROV wiederum festgestellt, daß $\text{ZnS}-\text{NaCl}$ keine Fluoreszenz gibt⁵. Selbst die Bestätigung dieser Beobachtung wäre noch kein Beweis dafür, daß Sauerstoff für das Auftreten der SA-Emission notwendig ist. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen, daß der Schwefeldruck in dem System



äußerst gering ist. Leider scheint nur die Bestimmung von p_{ZnCl_2} in diesem Gleichgewicht möglich zu sein. Der Schwefeldruck hingegen ist nur schwer meßbar und hängt außerdem noch von ziemlich unzugänglichen Größen ab. Zum Beispiel: ZnS dissoziiert im Dampf, und die beiden Bestandteile sind in dem flüssigen Gemisch nicht im gleichen Maße löslich. Solange keine Klarheit über das Verhalten dieses Salzgemisches besteht, kann immer noch ein zu geringer Schwefeldruck das Auftreten von Löschzentren und dadurch das Fehlen der SA-Emission verursachen.

4. Schlußbemerkung

In den vorangehenden Abschnitten wurde nur entweder das Auftreten oder das Fehlen der SA-Emission diskutiert. Genaue Untersuchungen des ausgesandten Lichtes haben jedoch gezeigt, daß:

a) die Emission davon abhängt, ob man Chlor oder Aluminium für das Hervorrufen der SA-Emission benutzt^{10, 11};

b) die SA-Emission wahrscheinlich aus zwei Banden mit verschiedener Temperaturabhängigkeit besteht. Es

ist auffallend, daß die Änderung der Emission bei Temperaturänderung bisher wenig beachtet wurde⁵.

Außerdem fanden GILL und ROTHSCILD, daß:

c) bisweilen eine kurzwelligere Emission (SAL-Emission) auftritt, wenn die SA-Emission fehlt oder schwächer wird¹⁴. Für die Beobachtung der SAL-Emission muß das ZnS mit kurzwelligem UV (2537 Å) und bei tiefer Temperatur (-196°C) erregt werden.

Die genannten Erscheinungen werden noch nicht übereinstimmend gedeutet. Es ist möglich, daß die bei tiefer Temperatur beobachtete SA-Emission durch die Assoziation einer Zink-Fehlstelle mit einem Chlor- oder Aluminium-Atom verursacht wird. Die Emission, die den einzelnen (dissoziierten) Zink-Fehlstellen zugeschrieben werden kann, soll die Verschiebung der SA-Emission bei Erhöhung der Temperatur verursachen; während die SAL-Emission von den einzelnen (dissoziierten) Chlor- oder Aluminium-Atomen erzeugt werden soll^{11, 14}. Diese Deutung ist bereits ausführlicher besprochen worden⁴. Hierbei wird aber auch betont, daß die Wahl der Leuchtzentren ziemlich willkürlich getroffen wurde und andere Möglichkeiten von gleicher Einfachheit auf Grund experimenteller Ergebnisse nicht ausgeschlossen sind.

Auf Grund der obigen Betrachtungen scheint es wünschenswert, das System $\text{ZnS}-(\text{Zn oder S})-(\text{Cl oder Al})$ weitestgehend zu untersuchen. Weiter sollte der Einfluß von Sauerstoff auf dieses System näher betrachtet werden. Die Suche nach geeigneten Präparationsbedingungen, insbesondere das Glühen von ZnS in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, sollte gestützt auf thermodynamische Berechnungen durchgeführt werden, wie das für das System $\text{ZnS}-(\text{Zn oder S})-\text{O}$ ⁴ schon gezeigt wurde.

¹⁴ R. W. A. GILL u. S. ROTHSCILD, Enlarged Abstracts, Electrochemical Society Meeting, Chicago 1960, S. 72.

A Simple Method for Preparing Thin Single Crystals of Naphthalene, Anthracene, Diphenyl, *p*-Terphenyl and *p*-Quaterphenyl from the Vapor Phase

By PETER MARK

Polaroid Corporation, Research Division, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

and Laboratorium für Technische Physik, Technische Hochschule, München, Germany

(Z. Naturforsch. **16 a**, 950—952 [1961]; eingegangen am 16. Mai 1961)

Dedicated to Professor NIKOLAUS RIEHL on his sixtieth birthday

The recent interest in the electrical conductivity of certain organic compounds¹ has centered attention on the preparation of such materials in the form of thin single crystals free from surface contamination. KALL-

MANN and POPE² have recently reported a method of growing thin single crystals of anthracene from solution. Their procedure is based on the careful matching of the density of the crystals with that of the saturated solution from which they grow and hence is not generally applicable since it requires a different solvent system for each organic compound being crystallized. Further, the surfaces of crystals grown from solution have been found to be contaminated with solvent molecules³ which may give rise to undesirable contact effects when electrical conductivity measurements are attempted.

To bypass these difficulties, it is best to grow the crystals from the vapor phase. The simple procedure presented here is based on this method and is quite general in its application. Crystals of naphthalene, anthracene, diphenyl, *p*-terphenyl and *p*-quaterphenyl from 10 to 100 microns thick and up to 4 cm² in area have been prepared which are flat platelets with very smooth sur-

¹ C. G. B. GARRETT, Semiconductors, Reinhold, New York 1959, edited by N. B. HANNEY, Ch. 15, pp. 643—675.

² H. KALLMANN and M. POPE, Rev. Sci. Instrum. **29**, 993 [1958].

³ W. HELFRICH, private communication.