

# Optische Eigenschaften von natürlichen und künstlichen Bleichromateinkristallen

FRANZ RUDOLF KESSLER und PARVIN DANESCHFAR

Institut B für Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **23 a**, 2014—2018 [1968] ; eingegangen am 27. Juli 1968)

Out of solution artificial  $\text{PbCrO}_4$ -single-crystals, monoclin modification, equal to natural Crocoit have been produced. The optical constants for natural and these artificial crystals have been found to be equal by measurements of reflectivity and transmission with unpolarised light in the range  $0.3\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$  perpendicular to the (110)-plane. Between  $1$  and  $8\text{ }\mu\text{m}$  the refractive index is constant ( $n=2,1$ ). In this region some absorption bands occur ( $2.8\text{ }\mu\text{m}$  corresponding to the donor activation energy of  $0.44\text{ eV}$  and  $6\text{ }\mu\text{m}$ ). At  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  there is another absorption band but no absorption edge, which was expected with respect to the photoconductivity. Above  $8\text{ }\mu\text{m}$  the optical constants are determined by the reststrahlen band at  $11.3\text{ }\mu\text{m}$ . The absorption of free charge carriers is discussed because leadchromate in the literature is known to be a purely electronic conductor. An influence of the free charge carriers in the tested spectral range could not be recognized. From this fact it is possible to give some estimations about the conductivity mechanism respectively the mobility of the free electrons.

## Einleitung und Problemstellung

Bleichromat ( $\text{PbCrO}_4$ ) gehört zu den „wenig untersuchten“ kristallinen Substanzen. Es ist jedoch hinsichtlich seiner elektrischen und optischen Eigenschaften von Interesse, da es sich um einen tertiären Verbindungskristall handelt, bei dem einerseits ein starker heteropolarer Bindungscharakter beteiligt ist (Reststrahlenbande bei  $11,3\text{ }\mu\text{m}$ ), dessen Leitfähigkeit andererseits in der Literatur mehrfach (KAPP 1935<sup>1</sup>; LASHOF 1943<sup>2</sup>; HUBIG 1957<sup>3</sup>) als vom rein elektronischen Typus beschrieben wurde. Die Meinungen hinsichtlich des Leitungstypus basieren auf den rein elektrischen Gleichstrommessungen von Leitfähigkeit, Hall-Koeffizient und Thermospannung einschließlich ihrer Temperaturabhängigkeiten. Die Interpretation der Meßergebnisse ist jedoch schwierig, da einerseits der spez. Widerstand der Proben sehr groß ist und andererseits Messungen nur an gesinterten oder geschmolzenen Proben durchgeführt wurden.

Optisch handelt es sich um einen im sichtbaren Spektralbereich durchsichtigen, schwach rötlich-gelb gefärbten Kristall, dessen Absorptionsspektrum nur sehr beschränkt bekannt ist (SCHAEFER und SCHUBERT 1921<sup>4</sup>; KAPP 1935<sup>1</sup>) und bisher nicht in Relation zu den elektrischen Eigenschaften gesetzt wurde. Das heißt es wurden die optischen Konstanten, bisher auch nur für einige diskrete Wellenlängen explizit

ermittelt, nicht mit den spezifischen Methoden der modernen Festkörperoptik analysiert.

Interessant ist ferner, daß Bleichromat bei ca.  $0,55\text{ }\mu\text{m}$  Photoleitung zeigt (KAPP 1935<sup>1</sup>). Auch hier liegt keine schlüssige Analyse vor. Bei KAPP findet sich der Hinweis auf eine bei  $0,55\text{ }\mu\text{m}$  liegende Absorptionskante, die mit dem Maximum der spektralen Photoleitungsempfindlichkeit im Sinne der elektronischen Halbleitung korrespondieren soll, die nach unseren eigenen Untersuchungen (vgl. weiter unten) jedoch nicht existiert. Die Ausdehnung des untersuchten Spektralbereichs zeigt vielmehr, daß es sich dort um eine Absorptionsbande handelt.

Neuere Photoleitungsmessungen von GOLDMAN und LAWSON (1943)<sup>5</sup> zeigten gegenüber KAPP jedoch einen etwas anderen spektralen Verlauf mit einem Vormaximum bei ca.  $0,69\text{ }\mu\text{m}$  und einem größeren Maximum bei  $0,50\text{ }\mu\text{m}$ , dem zu kürzeren Wellenlängen ein weiterer Anstieg (bis zur Meßgrenze bei  $0,35\text{ }\mu\text{m}$ ) folgt.

Die Untersuchungen und die Konsistenz der Ergebnisse am Bleichromat scheiterten bisher in erster Linie am Untersuchungsmaterial. Bleichromat kommt einkristallin (monokline Modifikation) in der Form des Krocoit (auch Kallochrom genannt) in der Natur vor. Diese Kristalle sind relativ selten und meistens trübe und daher von wenig guter und definierter Qualität, wenn auch ihre Größe von einigen  $\text{mm}^3$  für elektrische und optische Messungen ausreicht.

<sup>1</sup> G. KAPP, Ann. Phys. 5. Folge, **22**, 257 [1935].

<sup>2</sup> TH. LASHOF, J. Chem. Phys. **11**, 196 [1943].

<sup>3</sup> W. HUBIG, Dissertationsarbeit, Saarbrücken 1957.

<sup>4</sup> CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT, Z. Phys. **7**, 297 [1921].

<sup>5</sup> I. E. GOLDMAN u. A. W. LAWSON, Phys. Rev. **64**, 11 [1943].



Die Mehrzahl der elektrischen Messungen sind deswegen (beginnend etwa 1935) an gesinterten Proben durchgeführt worden. In keinem Fall jedoch sind elektrische und optische Untersuchungen in einer Hand und an Einkristallen durchgeführt worden.

Erst 1951 gelang es O'CONNOR und BUCHANAN<sup>6</sup> Bleichromateinkristalle aus der Lösung künstlich herzustellen. Die Modifikation der Kristalle weicht jedoch von der natürlichen ab (orthorhombisch statt monoklin).

Unsere Untersuchungen an Bleichromat, 1965 begonnen, haben das Ziel: 1. eigene künstliche Bleichromat-Einkristalle in monokliner Modifikation herzustellen, 2. die optischen Eigenschaften der künstlichen Einkristalle mit denen der natürlichen gleicher Modifikation zu vergleichen, 3. korrespondierende Messungen der spez. Leitfähigkeit, des Hall-Koeffizienten, der Photoleitung und der Thermokraft auszuführen und 4. in einer wechselseitigen Analyse das Absorptionsspektrum einerseits und den elektrischen Leitungsmechanismus andererseits aufzuklären.

In der vorliegenden Arbeit soll über die ersten Teilergebnisse berichtet werden. Diese beziehen sich a) auf die gelungene Einkristallzucht, b) die Vermessung der Absorptions- und Reflexionsspektren bzw. der optischen Konstanten im Spektralbereich von 0,3  $\mu\text{m}$  bis 15  $\mu\text{m}$  und c) deren Diskussion speziell hinsichtlich derjenigen Aussagen, die von HUBIG (1957)<sup>3</sup> an Hand von elektrischen Messungen erarbeitet wurden.

Nach Hubig soll 1. praktisch reine Elektronenleitung vorliegen und 2. die Trägerdichte exponentiell mit einer Aktivierungsenergie von 0,44 eV (für geschmolzene Proben bzw. 1,30 eV für gepreßte Pulver-Proben) anwachsen, wobei die Aktivierungsenergie dem Abstand von Donatorniveaus ( $\text{Pb}^{++}$ -Lücken) zum Leitungsband entsprechen soll.

Ausgehend von den Meßdaten von Hubig an erschmolzenen Proben ist eine gewisse quantitative Auswertung hinsichtlich der Elektronenkonzentration und der Beweglichkeit in den dort verwendeten Proben möglich. Hubig gibt folgende Werte an:

Probe	$\sigma_{300^\circ\text{K}}$ in $(\Omega\text{cm})^{-1}$	Thermokraft in mV/Grad	
E	$11,0 \cdot 10^{-8}$	$\varphi_{320^\circ\text{K}} = 0,20$	$\varphi_{460^\circ\text{K}} = 0,43$
F	$3,64 \cdot 10^{-8}$	$\varphi_{350^\circ\text{K}} = 0,24$	$\varphi_{460^\circ\text{K}} = 0,52$

Geht man von der Formel von PISARENKO (z. B. in <sup>7</sup>) für die Thermokraft in Ionenhalbleitern aus

$$\varphi = \frac{k}{e} \left( A - \frac{\mu}{kT} \right);$$

( $\mu$  = chemisches Potential der Elektronen),

so ist zunächst festzustellen, daß diese Beziehung die Tendenz der mit wachsender Temperatur wachsenden Thermokraft richtig wiedergibt, falls die vom Streumechanismus abhängige Konstante  $A$  und das chemische Potential in dem relativ kleinen Temperaturintervall hinreichend konstant bleiben.

Unter der Annahme der Gültigkeit dieser Voraussetzungen, die bei der Probe der höheren spez. Leitfähigkeit wegen mutmaßlich höherer Donatordichte besser erfüllt sein wird, errechnet sich aus dem Wertepaar der Thermokraft für die Probe „E“ ein Wert des chemischen Potentials  $\mu = 0,237$  eV, ein Wert, der bemerkenswerterweise etwa die Hälfte des von Hubig angegebenen Abstandes des Donatorniveaus vom Leitungsband beträgt und damit der Erwartung für den Fall der Störstellenreserve entspricht.

Die sich gleichzeitig ergebende Konstante  $A$  liegt mit 11,2 allerdings erheblich über bekannten analogen Werten.

Die Elektronenkonzentration ergibt sich unter der Voraussetzung einer parabolischen Bandnäherung und unter Einsatz der Elektronenruhmase als effektive Masse in der bekannten Form über das Fermi-Integral bei 300 °K zu

$$N_E = 2 \left( \frac{2 \pi m_0 k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\mu/kT},$$

$$N_{E; 300^\circ\text{K}} = 1,88 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

Die Beweglichkeit der Elektronen beträgt damit bei 300 °K

$$b = 3,65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vsec}.$$

Da Bleichromat unter der Voraussetzung des von Hubig angegebenen elektronischen Leitungsmechanismus zu den Stoffen relativ niedriger Beweglichkeit zählt, sind bezüglich der mikrophysikalischen Interpretation der Beweglichkeit die neueren Vorstellungen über Phononen-aktivierte „hopping“-Prozesse oder die adiabatische Polaronenleitung zu berücksichtigen.

<sup>6</sup> D. J. O'CONNOR u. A. S. BUCHANAN, Austral. J. Sci. **14**, 129 [1952].

<sup>7</sup> A. F. JOFFÉ, Physik der Halbleiter, Berlin 1960.

Aus der rein formalen Beziehung zwischen Beweglichkeit und Stoßzeit  $b = (e/m^*)\tau$  errechnet sich letztere (mit  $m^* = m_0$ ) zu  $\tau = 2,07 \cdot 10^{-19}$  sec.

Die optische Absorption der freien Elektronen einschließlich ihrer Wellenlängenabhängigkeit kann zur Bestimmung bzw. Überprüfung der Parameter des Leitungsmechanismus herangezogen werden, wenn sie die experimentelle Nachweisgrenze überschreitet.

Aus den obigen Angaben zur spezifischen Leitfähigkeit, d. h. Elektronenkonzentration und Beweglichkeit, lassen sich jedoch die optischen Absorptionsverhältnisse für die freien Elektronen nur unvollkommen quantitativ abschätzen.

Ausgehend von einer Elektronenkonzentration von  $N_E = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und der sehr kleinen Stoßzeit von  $\tau = 2 \cdot 10^{-19}$  sec befindet man sich bei  $1 \mu\text{m}$  Wellenlänge im Näherungsbereich  $\omega \ll (1/\tau)$  der Drude'schen Theorie und erhält demnach einen dem Produkt  $N_E \cdot b$  proportionalen und im übrigen von der Wellenlänge unabhängigen Absorptionskoeffizienten in der Größenordnung von  $K = 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Es muß jedoch bedacht werden, daß die optischen Beweglichkeiten u. U. um viele Größenordnungen größer sind als die Gleichstrombeweglichkeiten, und zwar speziell in Materialien mit relativ kleiner Gleichstrombeweglichkeit<sup>8</sup>, so daß die Absorption in einen meßtechnisch erfaßbaren Bereich angehoben würde.

Es sei bemerkt, daß dann im Falle  $\omega \gg (1/\tau)$  die Abschätzung des Absorptionskoeffizienten bei unveränderter Gleichstromleitfähigkeit relativ empfindlich auf eine Verschiebung des Anteils von Elektronenkonzentration und Beweglichkeit reagiert, da die Gleichstromleitfähigkeit vom Produkt, die optische Leitfähigkeit und damit der Absorptionskoeffizient dann jedoch bekanntlich vom Quotienten von Elektronenkonzentration und Beweglichkeit abhängt.

Ein Anteil von Ionenleitung würde, so vorhanden, bei den optischen Frequenzen in der Absorption aus Trägheitsgründen nicht in Erscheinung treten. Nach LASHOF<sup>2</sup> beträgt der Anteil der Ionenleitung in der Gleichstromleitfähigkeit des Bleichromat jedoch weniger als 1%.

<sup>8</sup> Zum Beispiel steht einer Gleichstrombeweglichkeit in Selen-Einkristallen von  $0,5 \text{ cm}^2/\text{V sec}$  eine extrapolierte optische Beweglichkeit bei  $3 \mu\text{m}$  von ca.  $6 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{V sec}$  gegenüber<sup>9</sup>. Diese Abschätzung resultiert aus der Frequenzabhängigkeit der Beweglichkeit im Hochfrequenzbereich<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> F. R. KESSLER u. E. SUTTER, Z. Physik **173**, 54 [1963].

## Einkristalline Proben

Es gelang, künstliche Bleichromat-Einkristalle monokliner Modifikation und damit von gleichem Typus der aus natürlichen Mineralienfunden als Krokoit zur Verfügung stehenden Proben zu züchten, wobei die Qualität sowohl hinsichtlich der Transparenz als auch der Kristalloberflächen sehr gut ist.

Das Zuchtverfahren wurde im wesentlichen von O'CONNOR und BUCHANAN<sup>6</sup> übernommen: Einer  $80^\circ\text{C}$  warmen  $M/20$  Bleinitratlösung in 1 n Salpetersäure wird 6 Wochen lang täglich eine  $M/20$  Kaliumdichromatlösung in einer Menge von je 2% des Volumens der ursprünglichen Bleinitratlösung zugegeben. Danach wird die gesamte Lösung unbeeinflusst weitere 6 Wochen bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten.

O'CONNOR und BUCHANAN dagegen verwendeten eine Kaliumdichromatlösung in 1 n Salpetersäure. Die Autoren erhielten damit zwar größere Kristalle (etwa  $3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ), diese wiesen jedoch eine orthorhombische Modifikation auf.

In unserem Fall erbrachte die geringe Acidität der Lösung die dem Krokoit gleiche Modifikation<sup>11</sup>, während Versuche mit höherer Acidität zu Kristallen mit deutlich verändertem Habitus und dunklerer Färbung führten.

Die im vorliegenden Fall erzielten Kristalle haben eine hinreichende Größe von etwa  $0,2 \times 0,4 \times 3,0 \text{ mm}^3$ , so daß mit Hilfe des „Ultraschallmikroskopes“ sowohl Absorptions- als auch Reflexionsmessungen zur Bestimmung der optischen Konstanten durchgeführt werden konnten. Ebenfalls erscheint es möglich, an diesen Proben elektrische Messungen durchzuführen.

Die natürlichen Krokoit-Kristalle wurden aus Mineralienstein herauspräpariert, das von der Fa. Wild, Idar-Oberstein, geliefert wurde. Diese natürlichen Einkristalle haben eine Dimension von ca.  $1 \times 0,5 \times 6 \text{ mm}^3$ .

Die künstlichen und die natürlichen Kristalle weisen zwei relativ große parallele und optisch plane Begrenzungsflächen auf, so daß eine Oberflächenbearbeitung für die optischen Messungen nicht zu erfolgen brauchte. Diese Ebenen haben die Indizierung (110). Das Licht fiel mit einer Bündelöffnung von  $97^\circ$  senkrecht auf diese Ebenen. Die Probendicke wurde mikrometrisch bestimmt.

## Die optischen Konstanten

Mit Hilfe eines „Ultraschallmikroskopes“ (Fa. Perkin-Elmer) wurde von den Kriställchen das Absorptions- und Reflexionsspektrum mit unpolarisiertem Licht<sup>12</sup> senkrecht zu der (110)-Ebene aufgenommen.

<sup>10</sup> F. JAUMANN u. E. NECKENBÜRGER, Z. Physik **151**, 72 [1958].

<sup>11</sup> Für die Unterstützung bei der Strukturbestimmung mittels des Universal-Drehtisches danken wir Herrn Prof. Dr. SCHUMANN.

<sup>12</sup> Ohne Berücksichtigung der Apparatpolarisation.

men. Für die Reflexionsmessungen wurde das UR-Mikroskop durch Einbau einer Reflexionshalterung mit Hilfspiegel nach dem Vorbild von COLLINS<sup>13</sup> adaptiert.

Abb. 1 und 2 stellen für natürliche und künstliche Einkristalle das Durchlässigkeits- und Reflexionsspektrum vergleichend dar.

Diese Spektren wurden nach den bekannten Verfahren<sup>14</sup> unter Berücksichtigung von Vielfachreflexion, jedoch ohne Interferenz in Hinblick auf die optischen Konstanten Brechungsindex  $n$  und Absorptionsindex  $k$  (komplexer Brechungsindex  $\tilde{n} = n - ik$ ) ausgewertet: Abb. 3 für natürliche und Abb. 4 für die künstlichen Bleichromatkristalle.

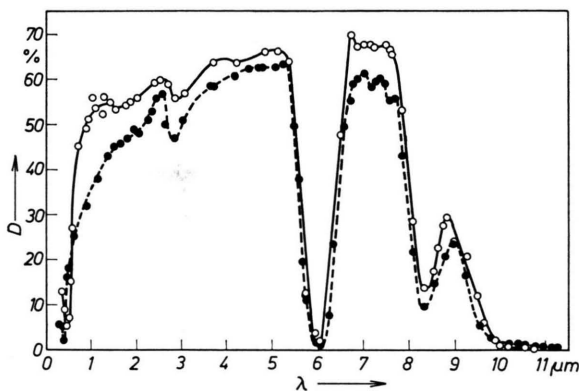


Abb. 1. Durchlässigkeitspektrum von einkristallinem monoklinem Bleichromat, aufgenommen mit unpolarisierter Monochromatorstrahlung senkrecht zur (110)-Ebene (Bündelöffnung 97 Grad). —○—○—○— natürliche, --●--●-- künstliche Einkristalle.

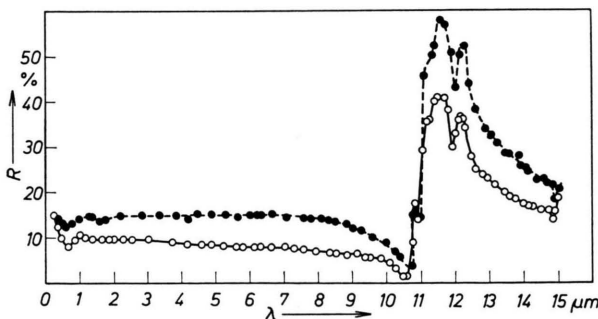


Abb. 2. Reflexionsspektrum von einkristallinem monoklinem Bleichromat, aufgenommen mit unpolarisierter Monochromatorstrahlung senkrecht zur (110)-Ebene (Bündelöffnung 97 Grad). —○—○—○— natürliche, --●--●-- künstliche Einkristalle.

Diese Spektren sind wie folgt zu diskutieren:

1. Die optischen Konstanten der künstlichen Einkristalle stimmen mit denen der natürlichen Kristalle praktisch überein. Bei den künstlichen Kristallen treten kleinere Strukturen etwas schärfer in Erscheinung.

Zwischen 1 und 8  $\mu\text{m}$  ist der Brechungsindex nahezu spektral unabhängig und hat den Wert 2,1.

2. Im Bereich von 8  $\mu\text{m}$  an aufwärts werden die optischen Konstanten durch die bei 11,3  $\mu\text{m}$  gelegene und bereits bekannte (SCHAEFER und SCHUBERT<sup>4</sup>) Reststrahlenbande beherrscht. Der Brechungsindex zeigt den klassischen spektralen Verlauf. Auf der kurzwelligen Seite der Fundamental-

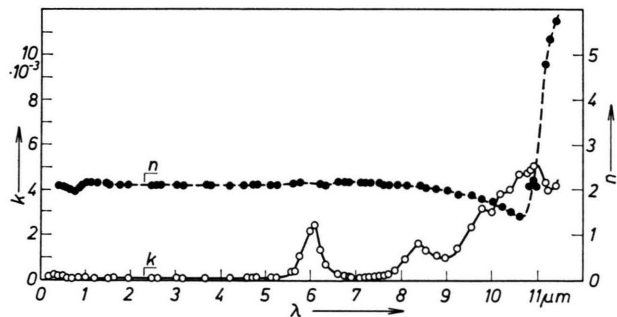


Abb. 3. Die optischen Konstanten von natürlichen monoklinen Bleichromateinkristallen für unpolarisierte Strahlung senkrecht zu der (110)-Ebene.

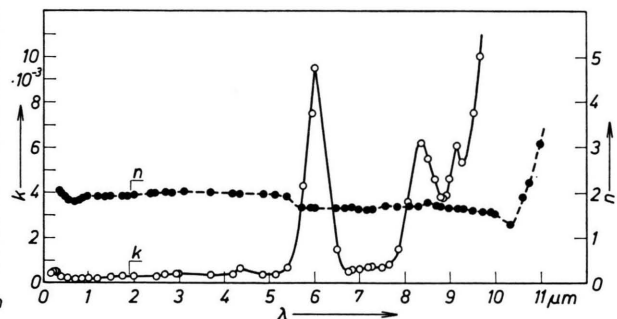


Abb. 4. Die optischen Konstanten von künstlichen monoklinen Bleichromateinkristallen für unpolarisierte Strahlung senkrecht zu der (110)-Ebene.

<sup>13</sup> A. T. COLLINS, J. Sci. Instrum. **44**, 65 [1947].

<sup>14</sup> F. R. KESSLER, Opt. Konstanten d. Halbleiter, Festkörperprobleme II, Hrsg. F. SAUTER, Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1963.



absorption treten Absorptionsstrukturen auf (speziell eine Absorptionsbande bei  $8,3 \mu\text{m}$ ), die entweder einem durch Phononen aktivierten Teil der Gitterschwingungen (energetischer Abstand zur Fundamentalschwingung  $0,4 \text{ eV}$ ) oder aber Verunreinigungen zuzuordnen wären. Eine entsprechende Analyse steht noch aus.

3. Bei einer Wellenlänge von  $0,4 \mu\text{m}$  zeigt die natürliche Kristallprobe und bei  $0,45 \mu\text{m}$  die gezüchtete eine Absorptionsbande. Diesem Spektralbereich, insbesondere dem Wiederanstieg der Durchlässigkeit auf der kurzwelligen Seite der Bande, wurde besondere Aufmerksamkeit, z. B. hinsichtlich der Elimination von Streulicht bei der Messung, geschenkt, so daß festzustellen ist, daß die von KAPP<sup>1</sup> bei  $0,55 \mu\text{m}$  angegebene Absorptionskante nicht existiert. Infolge des beschränkten Meßbereiches wurde von Kapp vermutlich die langwellige Flanke der Absorptionsbande als Kante angesehen.

Die in diesem Spektralbereich gefundene Photoleitung muß demnach diesbezüglich neu interpretiert werden.

4. Bei  $2,8 \mu\text{m}$  tritt (in beiden Fällen) eine Absorptionsbande auf. Die zugehörige Lichtquantenenergie hat den Wert  $0,44 \text{ eV}$  und entspricht damit der von HUBIG<sup>3</sup> angegebenen Aktivierungsenergie der Donator-Störstellen ( $\text{Pb}^{++}$ -Lücken) im geschmolzenen Bleichromat.

Nach einer Wärmebehandlung (Ausheizen  $200^\circ\text{C}$ , 15 h) ist diese Bande unverändert.

5. Bei  $6 \mu\text{m}$  tritt (ebenfalls in beiden Fällen) eine stärkere Absorptionsbande auf, die sich jedoch im Verlauf des Brechungsindex ebenfalls praktisch nicht bemerkbar macht. Um die Vermutung zu überprüfen, ob es sich hier um die Absorption von Kristallwasser handelt, eine Absorption, die an sich erwartet werden könnte<sup>15, 16</sup>, wurde der Einfluß von Anheizvorgängen untersucht. Nach einer Temperaturbehandlung von  $100^\circ\text{C}$  bzw.  $200^\circ\text{C}$  je 15 Stunden lang zeigte sich jedoch keine sicher konstatierbare Veränderung. Die Zuordnung der Absorptionsbande zu Kristallwasser ist daher unwahrscheinlich.

6. Im gesamten vermessenen Absorptionsspektrum ist ein Einfluß der Absorption freier Ladungsträger nicht eindeutig zu erkennen.

Zwischen den Absorptionsbanden geht der Absorptionskoeffizient spektral unabhängig auf einen Wert von  $K = 4 \pi k / \lambda_{\text{vak.}} = 10 \text{ cm}^{-1}$  zurück. Bei der

gegebenen geringen Probendicke einerseits und der Meßunsicherheit, z. B. auch durch Streuung in der Probe, andererseits, muß dieser Wert gleichzeitig als Nachweisgrenze angesehen werden.

Geht man jedoch umgekehrt von diesem Wert  $K = 10 \text{ cm}^{-1}$  als einer oberen Schranke für die Absorption der freien Elektronen aus, und hält man an einem durch die thermoelektrischen Messungen nahegelegten Wert für die Elektronendichte von ca.  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  auch in den vorliegenden Einkristallen fest, so ergäbe sich eine maximal mögliche Elektronenbeweglichkeit von ca.  $10^2 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ . Dieser Wert liegt in der Größenordnung der in den klassischen Elementhalbleitern bekannten Beweglichkeiten. Andererseits geht man damit vom Näherungsbereich  $\omega \ll 1/\tau$  bei  $1 \mu\text{m}$  Wellenlänge in den mit  $\omega \gg 1/\tau$  über, in dem die Absorption freier Ladungsträger mit  $\lambda^2$  bzw. bei quantenmechanischer Korrektur mit  $\lambda^{1.5}$  ansteigen sollte.

Auf die Interpretation des Leitungsmechanismus des Bleichromats bezogen kann also nur gesagt werden, daß die optischen Konstanten im vorliegenden Spektralbereich nicht notwendig im Widerspruch mit einer reinen Elektronenleitung stehen.

Andererseits muß aber festgestellt werden, daß die von Hubig gefundenen Parameter der Gleichstromleitfähigkeit [thermische Aktivierung der Leitfähigkeit mit einer Aktivierungsenergie von  $0,44 \text{ eV}$ ; spez. Leitfähigkeit bei  $300^\circ\text{K}$   $\sigma = 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ] auch durch reine Ionenleitung erklärt werden könnten (vgl. JOFFE<sup>7</sup>), gleichermaßen in Übereinstimmung mit dem optischen Befund der diesbezüglichen Absorptionsfreiheit.

Zur Klärung der angeschnittenen Fragen zum Leitungstypus des Bleichromats werden die Arbeiten am Bleichromat fortgeführt werden. Dabei ist an eine Ausdehnung des Spektralbereichs der optischen Messungen, die Bestimmung der optischen Anisotropie und die Hinzunahme elektrischer und photoelektrischer Messungen gedacht, nachdem jetzt die Versorgung mit künstlichen Bleichromateinkristallen sichergestellt ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O'CONNOR, Melbourne, sehr herzlich für die Überlassung einiger seiner Einkristalle, die uns zur Vergleichsmöglichkeit sehr wertvoll waren. Wir danken ferner Herrn Dipl.-Phys. H. METZGER für seine hilfreiche Assistenz im Rahmen der Diplomarbeit des einen Autors (P. D.).

<sup>15</sup> C. SCHAEFER u. F. MATOSI, Das ultrarote Spektrum, Springer-Verlag, Berlin 1930.

<sup>16</sup> K. BRIEGER, Ann. Phys. 57, 287 [1918].