

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 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 spiralenförmiges 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 Zwillingbildung der ZnS-Kristalle zu beobachten. Die Abb. 5—7 zeigen einen Zwillingkristall 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 Spiralenform 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. Naturforschg. 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. Naturforschg. **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 explicite 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 Anilinkomplexe 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 Anilinkomplex 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. Naturforschg. **8a**, 168 [1953].

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

³ E. Fischer, ebenda **9a**, 360 [1954].

⁴ M. Davies, Z. Naturforschg. **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].

zung⁸ eines Winkels von 40° zwischen der Richtung des Moments μ des Moleküls und der Bindung N-C_{ar}, um welche Rotation bzw. Umklappung stattfinden kann, nicht verträglich. Denn in diesem Falle würde die mit dem Molekülumpf starr verbundene Momentkomponente $\mu_t = \mu \cos 40^\circ$, für deren Orientierung (entsprechend dem Volumen des ganzen Moleküls) eine große Einzel-Relaxationszeit ($\tau_t = 1,1 \cdot 10^{-11}$) maßgebend ist, als Gewicht bei der Zusammensetzung der effektiven Relaxationszeit $[\tau_0(\text{eff}) = (\mu_t^2 \tau_t + \mu_r^2 \tau_r) / \mu^2]$ viel stärker eingehen als die bewegliche Komponente $\mu_r = \mu \cdot \sin 40^\circ$ mit ihrer kleinen Relaxationszeit τ_r und damit zu einem $\tau_0(\text{eff})$ -Wert von mindestens $0,65 \cdot 10^{-11}$ sec führen, den bisher die Messungen bis zu Konzentrationen von $0,06$ -m. herab nahelegten. Wenn man nun bei kritischer Sichtung der Momentwerte von p - und m -substituierten Anilinen, welche der Abschätzung des Winkels zugrunde gelegt wurden, die Substitutionen mit Halogenen (Cl, Br) wegen starken Mesomerie-Einflusses dieser Substituenten ausschließt, so führen die für die Abschätzung zuverlässigeren Momentwerte der p - und m -Toluidine zu einem Winkel von etwa 60° . Ein solcher Wert entspricht auch der Messung einer negativen Kerrkonstante für Anilin⁹. Er bedeutet zusammen mit dem kleinen τ_0 -Wert, daß im Anilinmolekül ein mesomerer Effekt im Sinne von Annäherung an eine ebene Konfiguration der Aminogruppe mit Doppelbindungscharakter der N-C_{ar}-Bindung nur schwach ausgeprägt sein dürfte. Da andererseits der Winkel nicht wesentlich größer als 60° sein kann und damit eine Momentkomponente von etwa $\mu_t = \mu \cos 60^\circ = \mu/2$ (als Gewicht $\mu_t^2 / \mu^2 = 1/4$) mit der großen Relaxationszeit τ_t in die effektive Relaxationszeit $[\tau_0(\text{eff}) = 1/4 \tau_t + 3/4 \tau_r]$ eingehen sollte, so folgt damit für den angegebenen $\tau_0(\text{eff})$ -Wert $0,35 \cdot 10^{-11}$ sec, für den eine Fehlergrenze nach unten hin nicht bestimmbar war, nun ein Mindestwert $1/4 \cdot \tau_t$ von etwa $0,27 \cdot 10^{-11}$ sec. Die Fehlergrenze nach oben ($+0,12 \cdot 10^{-11}$) besagt dann, daß die Relaxationszeit τ_r für die Drehung bzw. Umklappung des beweglichen Moments μ_r um die Bindung N-C_{ar} kleiner als $0,16 \cdot 10^{-11}$ sec ist ($2/\tau_r = 1/\tau_t + 1/\tau_g$).

Für die Frage nach einer Assoziation von Anilin bedeutet das Ergebnis folgendes: Der kleine $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$ -

Wert $0,36 \cdot 10^{-11}$ sec von reinem Anilin² (η, η_0 Viskosität von Anilin und CCl₄) liegt bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht unter dem τ_0 -Wert für unendliche Verdünnung, sondern ist diesem für das nichtassoziierte Molekül maßgebenden Wert etwa gleich. Die Notwendigkeit besonderer Erklärungen^{2,4,10} entfällt. Zwanglos ergibt sich jetzt die bereits² auf Grund des Resultats für reines Anilin formulierte Aussage, daß Assoziation zu langlebigen Komplexen hier nicht stattfindet (es sei denn mit einer Lebensdauer, die durch die Relaxationsmessung nicht mehr erfaßt wird). Man findet übrigens auch bei stark assoziierenden Molekülen zur reinen Dipolflüssigkeit hin einen Abfall auf einen verhältnismäßig kleinen $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$ -Wert, was man durch eine starke Abnahme der Lebensdauer der Assoziate beschreiben kann^{1,3}. Die Erhöhung von $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$ gegenüber $\tau_0(\text{eff})$ in dem Zwischengebiet von etwa $0,02$ -m. bis zur konzentrierten Lösung kann als eine schwache Assoziation von Anilin zu längerlebigen Komplexen gedeutet werden. Für quantitative Aussagen (Assoziationsgrad) ist der beobachtete Effekt zu gering. Die Erhöhung (auf $0,66 \cdot 10^{-11}$) erreicht noch nicht den Wert $\tau_t = 1,1 \cdot 10^{-11}$ für ein Einzelmolekül vom Volumen des Anilins mit starrem Dipolmoment, und es läßt sich der Zusammenhang zwischen dem Grad der Assoziation und einer durch sie bedingten Einschränkung der ursprünglich großen Beweglichkeit der Momentkomponente μ_r des Anilinmoleküls nicht übersehen. Der gefundene Effekt kann nun weder als Widerspruch noch als Bestätigung der bisher einzigen quantitativen Angabe^{4,7} über eine Assoziation von Anilin (aus der Verteilung zwischen H₂O und CCl₄) angesehen werden. Es bleibt abzuwarten, ob gegenüber jener Aussage und der jetzt soweit wie möglich präzisierten der Relaxationszeit-Messung die Ultrarotuntersuchungen in diesem schwierigen Fall zu genauen und sicheren quantitativen Schlüssen werden gelangen können. Beim Vergleich der Ergebnisse muß man sich vergegenwärtigen, daß die UR-Untersuchung im Prinzip eine Bildung von Assoziationskomplexen bis zu kleinerer Lebensdauer herab verzeichnen kann, als die Relaxationsuntersuchung im m- bis cm-Gebiet noch zu erfassen vermag.

⁸ O. Fuchs u. K. L. Wolf, Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys. Bd. 6 I, S. 365 (1935).

⁹ Nach einem frdl. Hinweis v. G. Klages: A. Lippmann, Diss. Leipzig 1912.

¹⁰ E. Fischer, Z. Phys. **127**, 49 [1949].

Die Wirkungsquerschnitte für den Stoß K-Zn und K-Hg bei Streumessungen an dicken und dünnen Atomstrahlen

Von W. Jawtuschk, R. Jaeckel und G. Schuster
Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **9a**, 905—906 [1954], eingeg. am 6. August 1954)

Sollen bei Streumessungen an gekreuzten Atomstrahlen aus solchen Atomarten, für die das starr-elastische Kugelmodell nicht gilt, die nach der Quantentheorie zu erwartenden großen Wirkungsquer-

schnitte wirklich gemessen werden, so muß die Apparatur ein sehr hohes Auflösungsvermögen haben. Das erfordert einmal einen dünnen, scharf begrenzten Strahl, und außerdem muß man dafür Sorge tragen, daß Atome, die unter kleinen Winkeln abgelenkt werden, als gestreute Teilchen gezählt und nicht als ungestreut in dem geschwächten Primärstrahl mit erfaßt werden. Bei unseren bisherigen Versuchen¹ waren diese Voraussetzungen erfüllt. Aus den Messungen an dünn-

¹ W. Jawtuschk, R. Jaeckel u. G. Schuster, Z. Naturforschg. **9a**, 475 [1954].

nem Strahl [Sammelspalt (4), $d=0,05$ mm] (obige Arbeit¹, Abb. 1) ergaben sich sehr große Wirkungsquerschnitte (unter Mitberücksichtigung der Ablenkungen unter sehr kleinen Winkeln).

Um die so gemessenen großen Wirkungsquerschnitte zu kontrollieren, wurde die Apparatur derart verändert, daß die unter kleinen Winkeln abgelenkten Atome nicht mehr als gestreut gezählt, sondern im Streustrahl mit erfaßt wurden. (Als Streustrahl ist hier und im folgenden immer der nach der Streuung geschwächte Primärstrahl gemeint.) Der Wert für die aus diesen Messungen ermittelten Wirkungsquerschnitte muß daher nahe an dem klassischen liegen (starrelastisches Kugelmodell). Hierzu wurde in der Apparatur nur an Stelle des 0,05 mm breiten Sammelspalt (4) (obige Arbeit¹, Abb. 1) ein 1,6 mm breiter Spalt gesetzt und der Vorspalt (3) weggelassen, so daß nun die Streuung an *dickem* Strahl durchgeführt wurde. Dabei bleiben alle unter kleinen Winkeln abgelenkten Atome im Bereich oder in der unmittelbaren Umgebung des Streustrahles.

Die Auswertung der Messungen erfolgte auf die gleiche Weise wie früher¹ angegeben. Das Verhältnis I/I_0 wurde aber nicht aus dem Verhältnis der Ordinate in der Mitte des Strahls, sondern aus dem Verhältnis der Fläche des Streustrahls zu der des Primärstrahls gebildet. Diese Flächen repräsentieren die Gesamtzahl der ungestreut durchgegangenen bzw. der vorhandenen Atome. Bei dieser Methode werden alle in den Bereich des Streustrahls fallenden Atome, die unter kleinen Winkeln abgelenkt sind, als ungestreut gezählt.

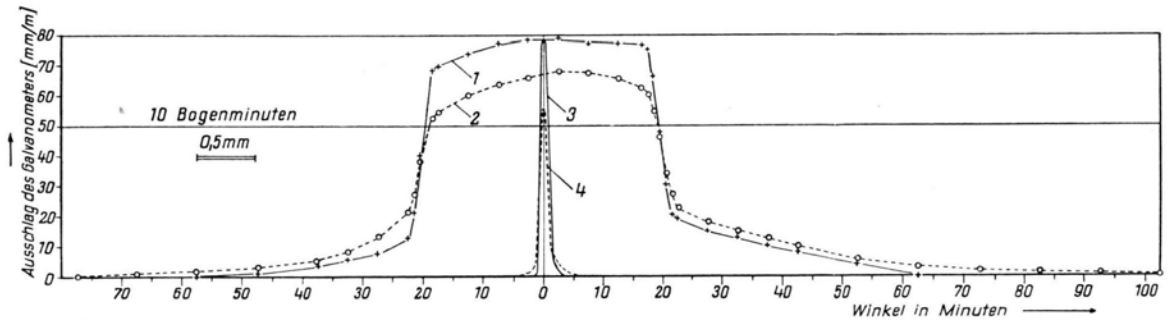


Abb. 1. Messungen mit *dickem* Primärstrahl: Kalium. Sammelspalt (4): Strahlbreite $d=1,6$ mm; Strahlhöhe $h=0,9$ mm. Kurve 1: Primärstrahl; Kurve 2: Streustrahl. Vergleichsmessungen mit *dünnem* Primärstrahl. $d=0,05$ mm, $h=0,9$ mm. Kurve 3: Primärstrahl; Kurve 4: Streustrahl. Sekundärstrahl: Hg; Restgasdruck: $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Abb. 1 zeigt als ein Beispiel die Streuung von Kalium an Quecksilber mit dem *dicken* Strahl. Die oberste Kurve 1 ist die Primärkurve, die untere 2 die Streukurve. Zum Vergleich ist in der gleichen Abbildung die Messung der Streuung Kalium-Quecksilber bei *dünnem* Strahl (Kurven 3 und 4) eingetragen.

Die aus den Messungen errechneten Werte zeigt Tab. 1. Auch hier sind zum Vergleich die Wirkungsquerschnitte, die sich bei der Messung am dünnen Strahl früher ergeben haben, mit eingetragen.

Stoßpartner	Stoßradius* $r_{1,2}$ in Å	
	dickem Strahl	dünnem Strahl
K — Zn	4,5	44
K — Hg	4,7	27

* Der Meßfehler beträgt für alle Stoßradien etwa 10%.

Tab. 1.

Genauere Einzelheiten über die durchgeführten Versuche und eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt gemeinsam mit den Versuchen am dünnen Strahl in Kürze an einer anderen Stelle.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen haben die vorliegenden Untersuchungen dankenswerterweise durch Gewährung von Mitteln unterstützt.

Ein kompensiertes Ionisationsmanometer für Vakuummessungen hoher Relativgenauigkeit

Von J. W. Hiby und M. Pahl

Forschungsinstitut Verfahrenstechnik an der Technischen Hochschule Aachen u. Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen (Z. Naturforschg. **9a**, 906—907 [1954]; eingeg. am 6. August 1954)

Zur Messung des Gasdruckes mit dem Ionisationsmanometer wird ein bestimmter Emissionsstrom in der Meßröhre eingestellt und der dabei erzeugte Strom

positiver Ionen durch ein Galvanometer angezeigt. Die beiden Ströme sind sehr empfindlich gegen kleinste Schwankungen der Kathodenheizung. Es ist deshalb bei höheren Ansprüchen an die Relativgenauigkeit der Druckmessung üblich, den Emissionsstrom durch elektronische Regelung der Heizung konstant zu halten.

Die in Abb. 1 angegebene Brückenschaltung bietet eine andere, besonders einfache Möglichkeit zur Elimination von Emissionsschwankungen. Da bei gegebenem Gasdruck der Ionenstrom I_1 proportional zum Elektronenstrom I_0 verläuft, kann das Verhältnis dieser Ströme als Quotient zweier Widerstände gemessen

sen werden. Bei Nullabgleich des Galvanometerstromes gilt

$$I_1/I_0 = R_1/R_2.$$

Vorteile der Schaltung: Der Nullabgleich wird im Idealfall durch Emissionsschwankungen nicht beeinflusst. Die relative Meßgenauigkeit des Druckes entspricht der des Widerstandsverhältnisses; sie erreicht bei Verwendung eines Dekadenwiderstandes R_2 also ohne Schwierigkeit 1 ‰. Man bleibt unabhängig von dem bei einer Ausschlagmessung möglichen Skalenfehler sowie von der Nichtlinearität eines zusätzlichen Galvanometerverstärkers.

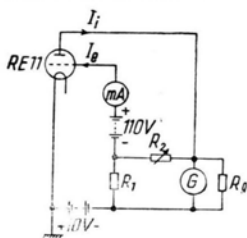


Abb. 1. Ionisationsmanometer in Brückenschaltung.

Die 10 V-Batterie liegt in unserer Schaltung nicht wie üblich an der Plattenelektrode, sondern zur Vermeidung von Influenzstörungen an Erde. Eine Empfindlichkeit des Widerstandes R_2 gegen Handkapazität, die sich bei Werten $> 10^5 \Omega$ bemerkbar macht, kann durch kapazitive Erdung oder Abschirmung beseitigt werden. — Mit einer Meßröhre RE 11, mit $R_1 = 3 \Omega$ und $R_2 = 10^3 \dots 10^5 \Omega$ wurde ein Druckbereich von etwa $10^{-3} \dots 10^{-5}$ Torr (Luft) überstrichen. Bei absicht-

lichen, starken Emissionsänderungen zeigte sich, daß der Ionenstrom nicht exakt proportional mit dem Elektronenstrom anstieg, sondern um 2% zu stark. Bei einer zu besonderen¹ Zwecken benutzten Meßröhre mit ebener Elektrodenanordnung war die Abweichung von der Proportionalität stärker und in entgegengesetzter Richtung.

Diese Abweichungen dürften auf Temperatur- oder Raumladungsänderungen beruhen. Die beobachtete, geringe Restabhängigkeit des Nullabgleichs von Emissionsschwankungen kann jedoch unterdrückt werden, indem derjenigen Röhrenstrecke (Kathode-Gitter oder Gitter-Platte), deren Strom die stärkere Relativschwankung zeigt, ein Ohmscher Widerstand entsprechender Größe parallelgeschaltet wird¹.

Wird die Brücke abgeglichen, und tritt sodann bei konstantem Elektronenstrom eine kleine Änderung des Ionenstromes auf, so fließt diese nahezu in voller Höhe durch das Galvanometer, falls dessen Innenwiderstand $\ll R_2$ ist. Sollen kleine Druckänderungen rasch gemessen werden, etwa bei einem Lecksuchgerät, bei der Beobachtung von Saugleistungsschwankungen von Diffusionspumpen oder ähnlichen Aufgaben, so kann man demnach auf ungefähren Nullabgleich einstellen und die Änderungen des Galvanometerausschlages ablesen. In diesem Fall verbindet die Schaltung die Genauigkeit der Nullmethode mit dem Vorteil einer direkten Skalenablesung.

¹ J. W. Hiby, K. G. Müller u. M. Pahl, Z. Naturforsch. **9a**, 547 [1954].

Über natürliches Technetium

Von Wilfrid Herr

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. **9a**, 907—908 [1954]; eingeg. am 8. Oktober 1954)

Technetium ähnelt in seinem chemischen Verhalten dem Mn und dem Re. In analytischer Hinsicht zeigt es mehr Neigung, mit dem Re zu gehen. Da das Tc eine große Vielfältigkeit in seinen Wertigkeiten aufweist, ist sein geochemisches Verhalten nicht leicht zu übersehen. Die Suche in einem besonders Re-reichen Mineral schien jedoch aussichtsreich zu sein¹. Für eine Untersuchung, die die anomale Isotopenzusammensetzung eines Os aus Re-reichen Mo-Glanzen zeigen konnte^{2,3}, waren uns Mo-Mineralien von außergewöhnlich hohem Re-Gehalt bekannt geworden⁴. Diese über den Mineralhandel bezogenen Erze, deren sehr verschiedene Fundorte mit Norwegen (Arendahl, Flekke-Fjord und Lofoten) und Südafrika angegeben waren, wurden auf ihren Re-Gehalt analysiert und

vereinigt. Wir erhielten auf diese Weise 370 g Mo-Glanz mit 0,3% Re. Das Erz wurde vorwiegend über HClO_4 -Destillation sowie über den Aufschluß mit rauch. HNO_3 aufgearbeitet. In der Annahme, daß sich Spuren von natürlichem Tc im Material vorfinden würden, wurde, um Substanzverluste zu vermeiden, von vornherein ein wenig künstlich radioaktives Tc als Tracer zugegeben, mit dem sich alle weiteren Operationen überwachen ließen. Re und begleitendes Tc wurden mit Tetraphenylarsoniumchlorid ausgeschieden, und danach wurde das Re durch oft wiederholte Destillation aus HClO_4 und H_2S -Fällung aus 9-n. HCl möglichst weitgehend entfernt. Es zeigte sich jedoch, daß die Substanzmenge nicht ausreichte, um den beabsichtigten chemischen Nachweis auf Tc über charakteristische UR-Spektren des Tc-Phthalocyanins zu erbringen. Mit dem Tc-Phthalocyanin⁵ gelang die chemische Trennung künstlicher Tc-Isomere, doch soll davon an anderer Stelle berichtet werden.

Um den Nachweis kernphysikalisch zu führen, wurde nun die der Tc-Chemie gehorchende Fraktion des

¹ G. E. Boyd, Rev. Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.) **12**, 70 [1951].

² W. Herr, H. Hintenberger, H. Voshage, Phys. Rev., **95**, 1691 [1954].

³ H. Hintenberger, W. Herr, H. Voshage, Phys. Rev., **95**, 1690 [1954].

⁴ W. Geilmann, Neues Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1945—1948, Abt. A Heft 1—4, S. 3—9.

Herrn Prof. W. Geilmann, der von früheren Untersuchungen her solche Erze in Besitz hatte, sage ich für die freundliche Überlassung eines großen Teiles des Materials meinen besonderen Dank.

⁵ W. Herr, Z. Naturforsch. **9a**, 180 [1954].

(praktisch gewichtslosen) Präparates an 1 mg Cu als Träger isoliert und dieses im Harwell-Uranmeiler einem intensiven Neutronenbombardement ausgesetzt. Tc hat eine große Anzahl von Isotopen. Besonderes Interesse hat hier das Isomer $^{99}\text{Tc}^m$ mit 6 h Halbwertszeit⁶. Falls eine solche HZ in dem Cu-Präparat vorgefunden wird, deutet dies darauf hin, daß das $^{99}\text{Tc}^m$ durch Neutronen-Einfang aus dem bisher nicht bekannten ^{98}Tc entstanden ist. Allerdings müssen wir sicher sein, daß das Präparat Mo-frei ist, denn auch

auf dem Weg über ^{98}Mo (n, γ) $^{98}\text{Mo} \xrightarrow[67\text{ h}]{\beta^-} ^{99}\text{Tc}^m$ kann das 6-h-Tc entstehen. Der Wirkungsquerschnitt dieser Mo-Reaktion ist aber sehr klein. Blindversuche ergaben, daß mit einer Menge von 1,1 mg Mo (einer vergleichsweise großen Quantität) unter gleichen Bedingungen der Aufarbeitung und Messung nur eine sehr schwache $^{99}\text{Tc}^m$ -Aktivität entstand. Obgleich die chemische Reinigung die Anwesenheit von Mo in der Probe ausschloß, trat dennoch die 6 h-Halbwertszeit

guter Genauigkeit eine HZ von 6 h zu erkennen (II und III). Diese Strahlung kann mit großer Wahrscheinlichkeit einem unwägbaren $^{99}\text{Tc}^m$ zugeschrieben werden, zumal die Härte der γ -Strahlung, die hier am einfachsten durch das Verhältnis der Intensitäten bei 1000 und bei 5000 mg/cm² Blei beschrieben wird, mit der einer reinen $^{99}\text{Tc}^m$ -Strahlung identisch ist. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß sehr kleine Mengen ^{98}Tc in diesen Erzen vorkommen. Die Schwierigkeit der analytischen Aufgabe lag darin, das noch immer in Spuren gegenwärtige und infolge seines hohen Wirkungsquerschnittes sehr aktiv werdende Re abzutrennen. Dies wurde durch mehrfach wiederholte H₂S-Fällungen und durch Phthalocyaninkomplexbildung (mit Cu als Träger) zu erreichen versucht. Tc bildet — im Gegensatz zu Re — diesen Komplex bereitwilligst.

Es lag nahe, die Frage nach der Stabilität des natürlichen Tc zu stellen. Im gleichen Erz wurde neben einer relativ großen Menge Os², welches sich als ein reines Isotop der Masse 187 erwies³, noch eine sehr kleine

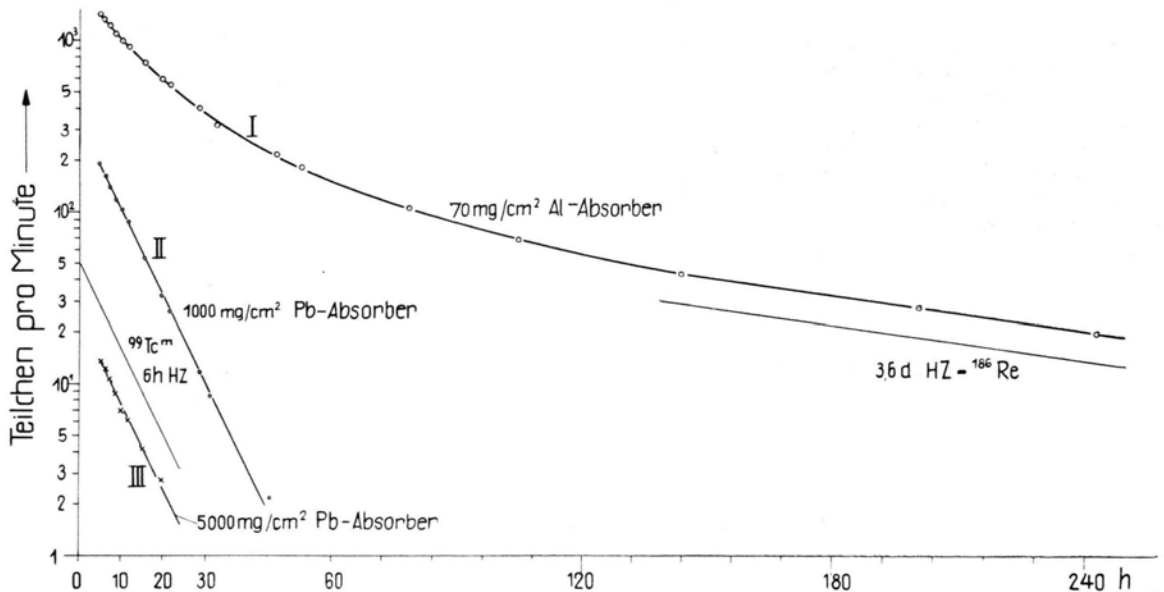


Abb. 1. Zeitlicher Abfall einer auf Element 43 aufgearbeiteten Substanzprobe aus einem Mo-Mineral.

auf. Kurve I in Abb. 1 gibt die Abfallskurve des 9 Stdn. lang im pile (Neutronenfluß $1,2 \cdot 10^{12}$ N/cm²/sec) aktivierten und bei 70 mg/cm² Al Absorber gemessenen Präparates wieder. Daß die Kurve nicht-logarithmisch verläuft und schließlich die ^{186}Re -Aktivität auftritt, zeigt, daß in der für die weitere chemische Reinigung zur Verfügung stehenden Zeit eine vollständige Entfernung des radioaktiven Re nicht erreicht wurde.

Die Kurven II und III zeigen den Aktivitätsabfall durch Blei hindurch gemessen, wobei die weiche Strahlung herausfiltriert wird. Hier ist von Anfang an mit

Menge an Ruthenium gefunden. Nach geochemischen Gesichtspunkten sollten Os und Ru in Molybdänglanzen nicht zu erwarten sein. Erste Neutronen-Aktivierungsexperimente weisen darauf hin, daß die Isotopenzusammensetzung dieses Ru nicht normal ist. Das läßt die Deutung zu, daß ^{98}Tc β^- -instabil ist und in stabiles ^{98}Ru übergeht, bzw. zum größten Teil bereits übergegangen ist. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Herrn Prof. F. A. Paneth danke ich für sein Interesse und für seine Unterstützung; Herrn Dr. H. Seligman, A.E.R.E., Harwell, der mir entgegenkommenderweise die Durchführung der Versuche in Harwell gestattete, sowie Herrn Dr. G. B. Cook, in dessen Laboratorium die Messungen durchgeführt wurden, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

⁶ G. T. Seaborg u. E. Segrè, Phys. Rev. **55**, 808 [1939].