

Chelates	Observed fluorescence line (wavenumber in cm^{-1})	Assignments
Eu(Terp)Cl ₃ ·H ₂ O	16835 16181 16129 (Sh) 15380 ^a ~ 14390 ^a	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
Eu(Terp) ₂ Cl ₃ ·4H ₂ O	16892 16207 15380 ^a ~ 14390 ^a	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
Tb(Terp)(NO ₃) ₃	20284 18349 16949 ~ 16000 ^a ~ 15380 ^a	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$

^a These lines are observed through a hand spectroscope and are accurate within 100 wavenumbers.

Table 1. Details of fluorescence emission of Eu³⁺ and Tb³⁺ terpyridyl complexes in the solid state at room temperature.

Fluorescence of Methanolic Solutions

The methanolic solutions of europium mono and bis terpyridyl and terbium-terpyridyl complexes fluoresce strongly at room temperature and offer possibilities as potential candidates for liquid laser materials.

A 1 : 2 mixture of methanolic solutions of Eu³⁺ and terpyridyl has a fluorescence lifetime $\tau = 310 \mu\text{s}$ and $\Phi = 0.07$ at room temperature. This τ value may be compared to $\tau = 250 \mu\text{s}$ for bis-dipyridyl complex and $\tau = 80 \mu\text{s}$ for europium-dibenzoylmethide¹¹ solution at room temperature. On lowering the temperature, a decrease of quantum efficiency (Φ) of the 1 : 2 mixture of europium-terpyridyl was noted. This is quite unexpected. Another isolated case where this phenomenon was observed is that of europium acetophenon solu-

tion²⁶. In solution probably the bis-complex is dissociated to the mono-complex and a free terpyridyl molecule. The energy transfer at low temperature being inferior to that at room temperature may be attributed to collision changes with temperature.

A 1 : 1 mixture fluoresces slightly when the components are first mixed and the intensity increases with time. Conductometric titration of the 1 : 1 mixture revealed that the complexation in methanol is slow at room temperature, thus supporting the increase in intensity with time of the 1 : 1 mixture. It seems that in methanolic solutions of the mono-terpyridyl complex, the terpyridyl molecule is bound to the europium ion, and the energy transfer from the ligand to the Eu³⁺ is an intramolecular one. Addition of excess of Eu³⁺ ions to a solution of the solid complex in methanol quenched the fluorescence of the solution. The same effect is obtained with the addition of Gd³⁺ ions.

Experimental

The fluorescence spectra were measured with a Beckman DU spectrophotometer equipped with a fluorescence attachment. Filter no. 22892 (Beckman) was placed between the light source and the sample. Unfortunately the phototube response in the red region and in the yellow of the Beckman instrument is not constant and thus a direct comparison of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions cannot be made. A Schmidt-Haensch "Longo II" spectrometer provided with a wavelength scale was also used to observe the emission spectra.

Acknowledgement

The author is indebted to Dr. F. HALVERSON and Dr. J. S. BRINEN of the Central Research Laboratory of American Cyanamid for measuring the lifetimes and taking some phosphorescence spectra.

²⁶ E. MATOVICH and C. K. SUZUKI, J. Chem. Phys. **39**, 1442 [1963].

Untersuchungen an ternären Fluoriden. IV¹

Kristallstruktur von CsNiF₃

DIETRICH BABEL

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **20 a**, 165–166 [1965]; eingeg. am 25. Dezember 1964)

Im Verlaufe systematischer Untersuchungen an Fluorperowskiten¹ wurden die Cäsiumverbindungen CsNiF₃ und CsCuF₃ dargestellt. Einkristalle von CsNiF₃ konn-

ten aus einer langsam abgekühlten Schmelze von 1 CsHF₂ + 1 NiF₂ erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe P6₃/mmc – D_{6h}⁴ mit $a = 6,23_6 \text{ \AA}$, $c = 5,22_5 \text{ \AA}$, $c/a = 0,838$ und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit Cs in 2c, Ni in 2a und F in 6h ergab sich für $x_F = -0,143_1$ ein Zuverlässigkeitswert von $R = 0,065$ (45 Reflexe $h k l$).

CsNiF₃ ist somit ein weiterer Vertreter des BaNiO₃-Typs², dem auch CsNiCl₃³ angehört. Auf die Verwandtschaft dieser Struktur zum Perowskitgitter ist schon mehrfach hingewiesen worden^{2–5}.

¹ I. Mitteilung: W. RÜDORFF, J. KÄNDLER u. D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **317**, 261 [1962]. — II. Mitteilung: W. RÜDORFF, G. LINCKE u. D. BABEL, ibid. **320**, 150 [1963]; III. Mitteilung: D. BABEL, ibid., im Druck.

² J. J. LANDER, Acta Cryst. **4**, 148 [1951].

³ G. N. TISHCHENKO, ref. in Chem. Abstr. **50**, 16251 g [1956].

⁴ B. E. GUSHEE, L. KATZ u. R. WARD, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5601 [1957].

⁵ R. D. BURBANK u. H. T. EVANS, Acta Cryst. **1**, 330 [1948].



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“) geplant, um eine Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized 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.

Einkristallaufnahmen der analogen Kupferverbindung CsCuF_3 ließen sich ebenfalls hexagonal, aber nur mit verdoppelten Konstanten, indizieren: $a = 12,5_5 \text{ \AA}$, $c = 11,5_6 \text{ \AA}$, $c/a = 0,92$. Die Elementarzelle enthält 18 Formeleinheiten.

Weitere Versuche führten zu den in der Literatur noch nicht erwähnten Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$

($a = 6,16 \text{ \AA}$, $b = 14,6_4 \text{ \AA}$, $c = 13,6_5 \text{ \AA}$) und $\text{Cs}_4\text{Zn}_3\text{F}_{10}$ ($a = 6,23$, $b = 14,6_5 \text{ \AA}$, $c = 13,9_0 \text{ \AA}$), die beide rhombisch in der Raumgruppe $\text{Cmca} - \text{D}_{2h}^{18}$ (oder $\text{C}2\text{cb} - \text{C}_{2v}^{17}$) mit 4 Formeleinheiten pro Zelle kristallisieren.

Die Strukturanalyse der genannten Stoffe und weitere Untersuchungen an ternären Verbindungen mit Cäsiumfluorid sind in Angriff genommen.

Kurzlebige Radioaktivität als Folge des ersten chinesischen Kernwaffenversuchs

R. MAY * und H. SCHNEIDER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. **20 a**, 166—167 [1965]; eingegangen am 8. Januar 1965)

Die Analyse einer Fallout-Probe ergab, daß etwa 90% der am 27. 10. 1964 gemessenen Aktivität von dem am 16. 10. durchgeführten chinesischen Kernwaffenversuch stammten. Ungefähr 10% davon wurden durch eine kurzlebige Beimischung verursacht, die in einem normalen Spaltproduktgemisch nicht zu erwarten und vermutlich auf neutroneninduzierte Radioaktivität zurückzuführen ist. Der Anteil älterer Spaltprodukte betrug 11%.

Bei unseren Überwachungsmessungen der künstlichen β -Aktivität in Niederschlägen¹ stellten wir als Folge der chinesischen Kernwaffenexplosion vom 16. 10. 1964 (8.00 Uhr MEZ) einen kurzzeitigen Anstieg der künstlichen Radioaktivität fest. Bei einer Niederschlagsprobe vom 22./23. 10. betrug sie 48 Stunden nach der Proben-

entnahme über $2,8 \text{ nC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, nachdem seit Juli 1964 die entsprechenden Werte mindestens um den Faktor zwei niedriger gelegen hatten. Die Gesamtmenge der dabei entstandenen Spaltprodukte war jedoch anscheinend gering, so daß die Monatsmittelwerte nicht beeinflußt wurden.

Nach WAY und WIGNER² sollte näherungsweise für die zeitliche Abnahme der β -Aktivität A eines Spaltproduktgemisches gelten:

$$A(t) = A(t_E) \cdot (t/t_E)^{-x}.$$

Dabei ist t die Zeit seit der Spaltung, t_E die Zeiteinheit. Aus theoretischen Überlegungen folgt³⁻⁴ $x \approx 1,2$ und auch experimentell ergeben sich im allgemeinen ähnliche Werte⁵.

Trägt man $A^{-1/1,2}$ als Funktion der Zeit auf, so müßte sich demnach eine Gerade ergeben, welche die Zeitachse im Explosionszeitpunkt schneidet. Abb. 1 bringt zunächst das Ergebnis für die oben erwähnte Probe (Kurve a). Auf Grund der ersten Meßpunkte

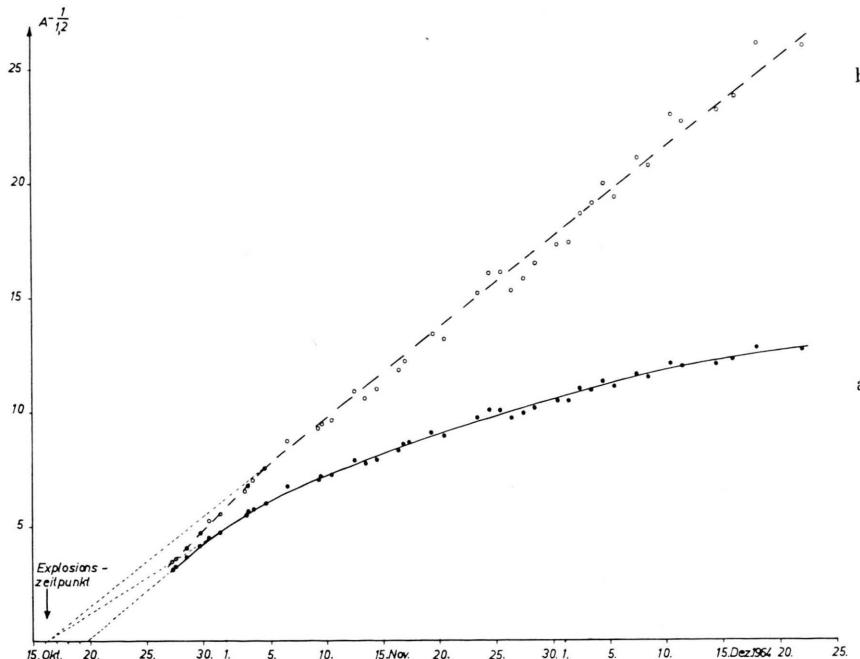


Abb. 1. Verlauf von $A^{-1/1,2}$ als Funktion der Zeit für die Gesamtkaktivität (a) und nach Subtraktion des Anteils älterer Spaltprodukte (b).

* Zugleich Auszug aus D 26.

¹ R. MAY u. H. SCHNEIDER, Atomkernenergie **4**, 28 [1959].

² K. WAY u. E. P. WIGNER, Phys. Rev. **73**, 1318 [1948].

³ K. Löw u. R. BJÖRNERSTEDT, Arkiv Fysik **13**, 85 [1957].

⁴ N. A. HALDEN, I. M. FISENNE, L. D. Y. ONG u. J. H. HARLEY, HASL-117, 194 [1961].

⁵ R. MAY u. H. SCHNEIDER, Atomkernenergie **5**, 333 [1960]; DEG-Inf.-Ser.-275 [1961].