

3. Zusammenfassung

Die Versuche zeigten, daß Arylimidazole in Abhängigkeit von ihren spektralen Eigenschaften sehr unterschiedliche Szintillatorsolut-Eigenschaften besitzen. Das Szintillationsverhalten bestätigte die HELLERSche Hypothese²⁶⁻²⁸: Gute Szintillatorsolute zeigten bei hoher Löslichkeit und geringer Konzentrationslöschung und Selbstabsorption große Quantenausbeute. Energietransport war möglich, wenn die Verbindungen ausgeprägte Absorptionsmaxima nahe 2200 und 2900 Å hatten. Derartige Übergänge sind um wenige kcal energieärmer als die α - und

p-Banden des Toluols. Konformationsänderung während der Dauer des Anregungszustandes kann in Arylimidazolen auftreten. Eine starke Tendenz zur Dissoziation im angeregten Zustand verringerte die Szintillator-Soluteigenschaften. In den meisten Fällen war die Löslichkeit der Imidazolderivate in Toluol geringer als $8 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol, der Minimalkonzentration für strahlungslosen Energietransfer.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die Beschaffung der kostspieligen Meßgeräte.

Verstärkung der Fluoreszenz von Chelaten der Seltenen Erden durch zusätzliche Koordination

E. BUTTER und K. KREHER

Institut für anorganische Chemie und Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. **20 a**, 408—412 [1965]; eingegangen am 15. November 1964)

It is shown that the fluorescence of various Eu-chelates (dibenzoylmethide, benzoylacetate, acetylacetate and β -naphthoylacetate) is much enhanced by additional coordination of o-phenanthroline or α, α' -dipyridil. Complexes of the composition $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3\text{-Phen}$, $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3\text{-Dip}$ etc. could be isolated and the absorption and the fluorescence in various solvents was studied. Compared to the trischelates the temperature dependence of the additional coordinated chelates is remarkably reduced.

Wegen der bemerkenswerten intramolekularen Energieübertragung wird der Fluoreszenz von Chelaten der Seltenen Erden seit mehreren Jahren großes Interesse entgegengebracht. Zunächst wurden die tris-Chelate, insbesondere der Benzoylacetatkomplex MB_3 und der Dibenzoylmethan komplex MD_3 (M = dreiwertiges Ion der Seltenen Erden), untersucht¹.

In letzter Zeit hat sich herausgestellt, daß Verbindungen mit höherer Koordinationszahl wesentlich intensivere Fluoreszenz als die tris-Chelate aufweisen²⁻⁴. Die Fluoreszenzverstärkung dürfte auf einer Vervollständigung der das Metallion gegen äußere Einflüsse abschirmenden „Hülle“ organischer Moleküle beruhen, wodurch eine strahlungslose Desaktivierung des angeregten Moleküls vermindert wird. OHLMANN und CHARLES² wiesen die Fluoreszenzverstärkung an festen Addukten des Eu-tris-

dibenzoylmethan komplexes mit verschiedenen LEWIS-Basen (Piperidin, Pyridin, Dimethylformamid u. a.) nach, HALVERSON u. a.³ berichten über Addukte von Tris(trifluoracetylacetonato)-Eu(III) und Tris(hexafluoroacetylacetonato)-Eu(III) mit Tributylphosphat, Dihexylsulfoxid und Trioctylphosphinoxid in alkoholischer Lösung; KONONENKO u. a.⁴ schließlich fanden eine wesentliche Fluoreszenzerhöhung extrahierter Komplexe von Eu und Sm mit Thenoyltrifluoracetone, wenn die Extraktion in Gegenwart von Phenanthrolin erfolgte.

UV-Absorptionsspektren

Die UV-Absorption der SE- β -diketonate wird im wesentlichen durch den organischen Liganden bestimmt. Durch die Komplexbildung erfolgt lediglich

¹ G. A. CROSBY, R. E. WHAN u. R. M. ALIRE, J. Chem. Phys. **34**, 743 [1961]. — R. E. WHAN u. G. A. CROSBY, J. Mol. Spectr. **8**, 315 [1962]. — J. J. FREEMANN u. G. A. CROSBY, J. Phys. Chem. **67**, 2717 [1963].

² R. C. OHLMANN u. R. G. CHARLES, J. Chem. Phys. **40**, 3131 [1964].

³ F. HALVERSON, J. S. BRINEN u. J. R. LETO, J. Chem. Phys. **41**, 157 [1964].

⁴ L. I. KONONENKO u. a., Sabovskaja laboratorija 1964, Heft 7, S. 779.



eine kleine Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen, und der molare Extinktionskoeffizient erhöht sich mit zunehmender Anzahl der Ligandmoleküle im Komplex. Da o-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl ab 300 nm nur noch eine sehr geringe Absorption zeigen⁵, wird die langwellige Absorption der Chelate im Gegensatz zu den tetrakis-Chelaten⁶ nicht erhöht. Für die Anregungsbedingung sind somit günstigere Voraussetzungen gegeben.

Ligand	tris-Chelat		Addukt	
	λ_{\max}	ϵ_0	λ_{\max}	ϵ_0
Acetylaceton	293	$39 \cdot 10^3$	292	$37 \cdot 10^3$
Benzoylaceton	323 ¹	$45 \cdot 10^3$	321	$43 \cdot 10^3$
β -Naphthoylaceton	339	$55 \cdot 10^3$	337	$53 \cdot 10^3$
Dibenzoylmethan	351 ¹	$66 \cdot 10^3$	352	$62 \cdot 10^3$

Tab. 1. Wellenlängen und molare Extinktionskoeffizienten (Lit./mol·cm) der langwelligsten Banden der Eu-tris-chelate und ihre Addukte mit o-Phenanthrolin in Methanol.

Fluoreszenz des Dibenzoylmethankomplexes

Unsere Untersuchungen an Eu-Komplexen mit Dibenzoylmethan stehen im Einklang mit den in der Einleitung zitierten Ergebnissen. Zunächst wurde die Fluoreszenz von EuD_3 in Benzol (10^{-2} -m.) in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Phenanthrolin bzw. α, α' -Dipyridyl untersucht. Abb. 1 zeigt das Ergebnis: Starker Anstieg der Fluoreszenzintensität mit wachsendem Gehalt an Phenanthrolin bzw. α, α' -Dipyridyl bis zur Zusammensetzung EuD_3 :Phen = 1:1, dann nur noch schwacher weiterer Anstieg.

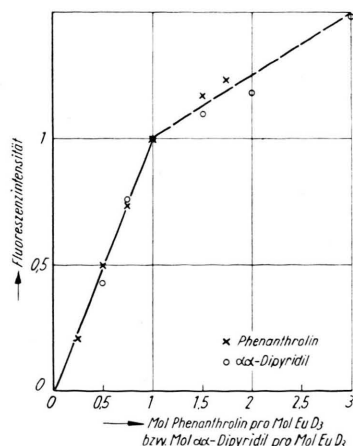


Abb. 1. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von EuD_3 vom Gehalt an Phenanthrolin bzw. α, α' -Dipyridyl in Benzol.

⁵ G. FAVINI u. E. PAYLIA, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 158 [1958].

Als Maß der Fluoreszenz wurde die relative Intensität der intensivsten Linie des $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ -Übergangs (612 nm) angegeben. Die Anregung erfolgte mit Wellenlängen zwischen 360 nm und 400 nm (Hg-Hochdrucklampe mit Schott-Filter UG 11), den größten Teil der Anregungsintensität lieferte die Linie 365 nm.

Der Kurvenverlauf in Abb. 1 deutet auf Komplexe der Zusammensetzung EuD_3Phen bzw. EuD_3Dip hin, die ebenso wie die von einigen anderen tris- β -Diketonaten isoliert werden konnten.

Die Messung der Fluoreszenzintensität von EuD_3 und EuD_3Phen in verschiedenen Lösungsmitteln ergab die in Tab. 2 angeführten Ergebnisse. Die Fluoreszenz von EuD_3 hängt stark vom benutzten Lösungsmittel ab, während die von EuD_3Phen davon praktisch unabhängig ist.

Lösungsmittel	Fluoreszenzintensität von	
	EuD_3	EuD_3Phen
Benzol	0,26	10,6
Chloroform	0,56	8,0
CCl_4	0,60	—
Picryl	1,3	9,2
Aceton	3,0	14,2
Pyridin	3,1	9,2
Dimethylformamid	5,8	12,2

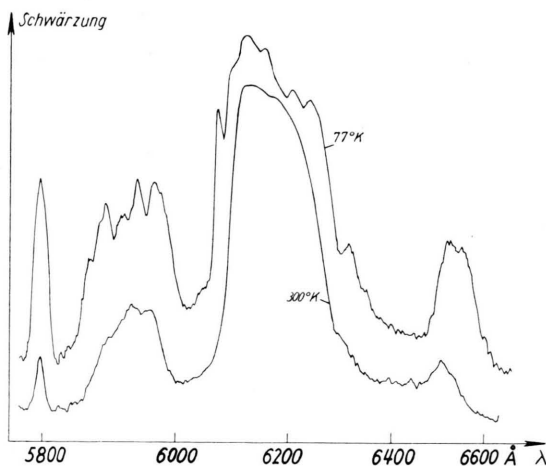
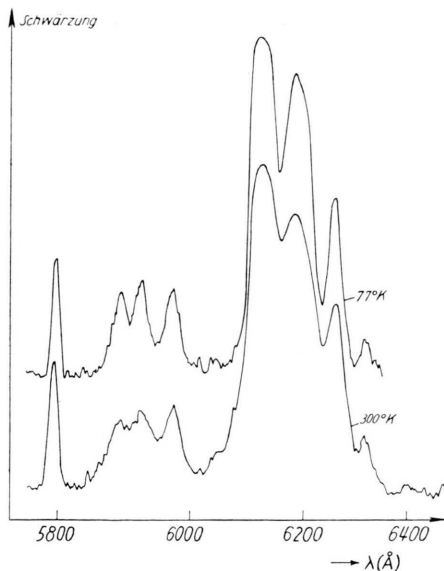
Tab. 2. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten des EuD_3 von verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Erhöhung der Fluoreszenzintensität durch Phenanthrolinzusatz geht mit einer Linienverschmälerung parallel, wie aus den in Abb. 2 gezeigten Photometerkurven hervorgeht.

Temperaturerniedrigung führt zu einem starken Ansteigen der Intensität. Das Verhältnis der Intensitäten der intensivsten Eu-Linien bei 77 °K und 300 °K beträgt für EuD_3 in Benzol 74, für EuD_3Phen in Benzol 9,1 und für EuD_3Dip in Benzol 15,7. Jedoch ist noch bei 77 °K die Fluoreszenzintensität von EuD_3Phen um den Faktor 6 größer als die von EuD_3 . Während eine Temperaturerniedrigung beim EuD_3 eine beträchtliche Linienverschmälerung ergibt, führt die gleiche Temperaturerniedrigung beim EuD_3Phen nur zu einer sehr geringen Linienverschmälerung (Abb. 2).

Die Unabhängigkeit vom Lösungsmittel und die verminderte Temperaturabhängigkeit der Addukte mit Phenanthrolin bzw. α, α' -Dipyridyl lassen sich gut

⁶ M. L. BHAUMIK, P. C. FLETCHER, L. J. NUGENT, S. M. LEE, S. HIGA, C. L. TELK u. M. WEINBERG, J. Phys. Chem. **68**, 1490 [1964].

Abb. 2 a. Photometerkurven von EuD_3 in Benzol.Abb. 2 b. Photometerkurven von EuD_3phen in Benzol.

durch eine weitgehende Abschirmung des Eu-Ions erklären. Allerdings ist außerdem eine direkte Beteiligung des zusätzlichen Koordinationspartners an der Energieübertragung wahrscheinlich, da auch die Komplexe $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3$ und $\text{Eu}(\text{Dip})_2\text{Cl}_3$ die typische Eu-Fluoreszenz zeigen und die Phenanthrolin-Phosphoreszenz bei der Komplexbildung getilgt wird.

Untersuchungen mit anderen Koordinationspartnern

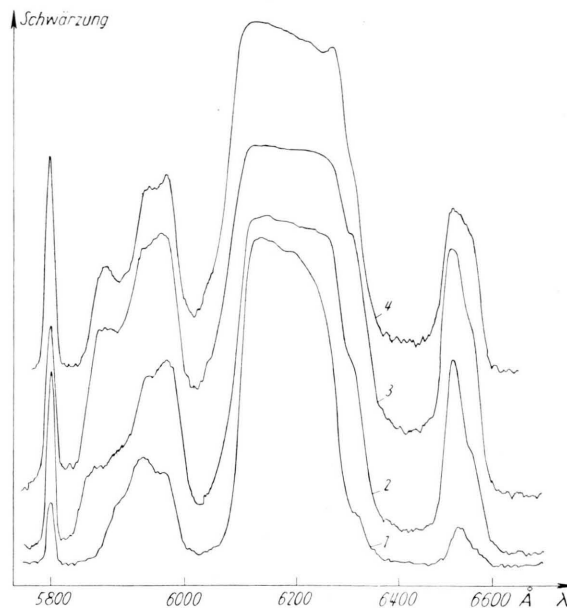
Neben dem Einfluß von Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl wurde auch der Einfluß einiger anderer

Koordinationspartner auf die Fluoreszenz von EuD_3 untersucht. Die Ergebnisse der Messungen in $10^{-2} \cdot m$. Benzollösung sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die angegebenen relativen Intensitäten der intensivsten Eu-Linie können bis zu einem Faktor 2 falsch sein, da die Messungen z. Tl. unter nicht vollständig gleichen Bedingungen ausgeführt wurden.

Koordinationspartner	Fluoreszenzintensität
EuD_3 in Benzol	0,26
Dibenzoylmethan	0,20
„Benzphenanthrolin“	1,2
Pyridin (großer Überschuß)	3,1
Tributylphosphat	7,5
Piperidin	9,0
Piperidin + Dibenzoylmethan	16,2
Phenanthrolin	10,6
α, α' -Dipyridyl	12,5

Tab. 3. Einfluß anderer Koordinationspartner auf die Fluoreszenzintensität des EuD_3 .

Aufschlußreicher als die Intensitätsverhältnisse ist jedoch die Linienstruktur des Fluoreszenzspektrums. Während Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl als zusätzliche Koordinationspartner bereits bei Zimmertemperatur ein Spektrum mit starker Strukturierung der Banden bei 590 nm und 610 nm ergeben, liefern alle anderen Koordinationspartner wesentlich weni-

Abb. 3. Photometerkurven von EuD_3 mit verschiedenen Koordinationspartnern in Benzol bei 300°K . Kurve 1: mit „Benzphenanthrolin“ Kurve 2: mit Pyridin im starken Überschuß, Kurve 3: mit Piperidin, Kurve 4: mit Tributylphosphat.

ger strukturierte Banden, die in ihrer Form denen des EuD_3 stark ähneln (Abb. 3). Außerdem treten im Spektrum der Phenanthrolin- und α, α' -Dipyridyladdukte die vom $^5\text{D}_1$ -Niveau des Eu-Ions ausgehenden Linien (Liniengruppen bei 535 nm und bei 560 nm) stärker hervor.

Wir nehmen daher an, daß monofunktionelle Koordinationspartner wie Piperidin und Tributylphosphat relativ schwach gebunden sind und ihre Wirksamkeit hauptsächlich in einer Abschirmung äußerer Einflüsse besteht, während die bifunktionellen Koordinationspartner Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl infolge des Chelateffektes stärker gebunden werden und infolgedessen nicht nur eine Abschirmung, sondern auch eine stärkere Beeinflussung der Termstruktur des Eu-Ions hervorrufen.

In Tab. 3 fällt die geringe Wirksamkeit des als „Benzphenanthrolin“ bezeichneten 2,3,8,9-dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolins auf. Struktur des Spektrums und geringe Fluoreszenzverstärkung deuten auf schwache Bindung hin. Eine dem Phenanthrolin entsprechende Bindung ist hier aus sterischen Gründen nicht möglich: die koordinationsfähigen N-Atome werden blockiert. Überschüssiges Dibenzoylmethan koordiniert nicht, da es als Protonchelat vorliegt, dessen Stabilität offensichtlich größer ist, als die der resultierenden komplexen Säure.

Fluoreszenzuntersuchungen an anderen Eu(III)- β -Diketonaten

Eine Fluoreszenzverstärkung wurde außer am EuD_3 auch an anderen Eu- β -Diketon-Chelaten beobachtet. Die Intensitätserhöhung der Phenanthrolinaddukte gegenüber den Tris-Chelaten geht aus Tabelle 4 hervor.

β -Diketon	Fluoreszenzintensität		
	Tris-Chelat	Phenanthrolinaddukt	Verstärkungsfaktor
Acetylaceton 3 H_2O	0,43	0,8	19,0
Dibenzoylmethan	0,26	10,6	41,0
Benzoylaceton 2 H_2O	1,20	12,8	11,0
β -Naphthoylaceton	2,6	11,4	4,5

Tab. 4. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Eu^{3+} von verschiedenen β -Diketonen.

Interessanterweise zeigen der 2-Acetyllindanon-1- und der 2-Benzoyllindanon-1-Komplex von Eu sowohl als Tris-Chelat als auch als Phenanthrolinaddukt

nicht die typische Eu-Fluoreszenz. Die Ursache für diese Sonderstellung der Indanonkomplexe ist noch nicht geklärt.

Die Fluoreszenzverstärkung durch Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl ist nicht auf Eu-Chelate beschränkt, sondern läßt sich auch beim SmD_3 (mikrokristallin und in verschiedenen Lösungsmitteln) und beim mikrokristallinen TbD_3 feststellen. Quantitative Angaben darüber sollen in einer folgenden Veröffentlichung mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil

Die bekannten Eu- β -Diketonate (Acetylaceton, Benzoylaceton) wurden nach R. E. WHAN und G. A. CROSBY¹ dargestellt. Für die Darstellung des $\text{Eu}(\text{D}_3)$ und der neuen Chelate (β -Naphthoylaceton, 2-Benzoyllindanon) benutzten wir die Vorschrift von CHARLES und PERROTTO⁷. Die so gewonnenen Chelate wurden in Benzol-Petroläther umgefällt und im Vakuum bei 100 °C getrocknet.

Eu(2-Benzoyllindanon) ₃ gelb Fp. 148 °C			
	Eu_2O_3 %	C %	H %
ber.	20,53	67,13	3,84
gef.	20,60	67,09	3,87

Eu(β -Naphthoylaceton) ₃ gelb Fp. 156 °C			
	Eu_2O_3 %	C %	H %
ber.	22,31	64,19	4,23
gef.	21,95	64,65	4,51

Die Addukte wurden auf zwei Wegen erhalten:

1. Tris-Chelat und Adduktbildner werden in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt².
2. Der Adduktbildner wurde gleich bei der Darstellung der Tris-Chelate mit eingebaut.

Für die Darstellung der Addukte des EuD_3 auf dem zweiten Weg hat sich folgende Vorschrift bewährt:

Eu_2O_3 ($0,5 \cdot 10^{-3}$ m.) wurde in das Nitrat überführt, anschließend in absolutem Methanol (20 ml) gelöst und das feste Diketon ($3 \cdot 10^{-3}$ m.) mit dem festen Adduktbildner (10^{-3} m.) hinzugefügt. Unter Rühren wurde NH_3 -Gas über die Lösung geleitet, bis sich ein pH -Wert von 7–8 einstellte. Es wurde etwa noch 20 min gerührt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden die Chelate in Benzol-Petroläther umgefällt.

Eu(Acetylaceton)₃Phen weiß Fp. 196 (z) °C

	Eu_2O_3 %	N %
ber.	27,96	4,45
gef.	27,63	4,73

Eu(Benzoylaceton)₃Phen hellgelb Fp. 186–188 °C

	Eu_2O_3 %	N %
ber.	21,57	3,43
gef.	21,72	3,38

Eu(Naphthoylaceton)₃Phen gelb Fp. 142–146 °C

	Eu_2O_3 %	N %
ber.	18,22	2,90
gef.	17,92	2,91

⁷ R. G. CHARLES u. A. PERROTTO, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 373 [1964].

Eu(Dibenzoylmethan) ₃ Phen		gelb	Fp. 199—202 °C
	Eu ₂ O ₃ %	N %	
ber.	17,56	2,79	
gef.	17,12	2,93	
Eu(Dibenzoylmethan) ₃ Dip.		gelb	Fp. 201—204 °C
	Eu ₂ O ₃ %	N %	
ber.	18,01	2,86	
gef.	17,84	2,71	

Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL, Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, und Herrn Prof. Dr. A. LÖSCHE, Abteilungsleiter am Physikalischen Institut der Universität Leipzig, sind wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Elektrophotolumineszenz an ZnS: Al, Zn-Kristallen

GÜNTER SCHMID und FRANK MATOSSI

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br., Eckerstraße 4, und
Professur für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **20 a**, 412—415 [1965]; eingegangen am 27. Dezember 1964)

Electrophotoluminescence (GUDDEN-POHL-Effect) was observed with ZnS : Al, Zn single crystals. The effect is restricted to a narrow range near the anode, in agreement with previous assumptions. The dependence of the effect on bias voltage, temperature, duration of dark interval and excitation is investigated and discussed.

Aus verschiedenen Untersuchungen über die Elektrophotolumineszenz (EPL) an ZnS-Phosphorpulvern im Zusammenhang mit dem photokapazitiven Effekt wurde geschlossen, daß der GUDDEN-POHL-Effekt, das Aufleuchten eines zu Photolumineszenz angeregten Phosphors bei Anlegen eines elektrischen Felds, ein Oberflächeneffekt ist¹. Über Beobachtungen dieses Aufleuchtens, des EPL-Blitzes, an Kristallen, die diese Annahme direkt bestätigen, soll hier berichtet werden.

Experimentelles

Wir benutzten farblos durchsichtige ZnS-Kristalle, die durch Sublimation hergestellt wurden² und die durch 15-stündiges Tempern bei 1050 °C in Aluminium-Zink-Dampf dotiert wurden. Man muß mit einer Haftstellenkonzentration von etwa 10¹⁸/cm³ rechnen, die zur Bildung eines Störbands Anlaß gibt, was durch EPR-Messungen bestätigt wird. Die Kristalle sind kubisch, aber pseudo-hexagonal durch Zwillingsbildung infolge von Stapelfehlern. Die pseudo-hexagonale Stapelachse entspricht einer [111]-Achse der kubischen Bestandteile.

Zur Untersuchung der EPL wurden zueinander parallele (1 $\bar{1}$ 0)-Spaltflächen mit einer 3 μ dicken SiO-Schicht bedampft, die dann zu SiO₂ oxydiert wurde. Auf diese Isolierschicht wurden Goldelektroden aufgedampft. Die angelegten elektrischen Felder stehen also senkrecht zur Stapelachse. Der Elektrodenabstand betrug etwa 1 mm. Mit einem Mikroskop konnten verschiedene

Bereiche des Kristalls gesondert untersucht und die Leuchterscheinungen visuell oder oszillographisch mittels eines am Mikroskoptubus angebrachten Multipliers beobachtet werden. Dabei konnte entweder der zeitliche Verlauf der Intensität I selbst beobachtet werden oder über einen Rechenverstärker auch das Zeitintegral $\int I dt$. Diese Größe ist besser reproduzierbar als die maximale Intensität des Blitzes. Als Lichtsumme bezeichnen wir $\int_0^\infty I dt$, wobei $t = 16$ ms praktisch mit der Integrationsgrenze ∞ als identisch angesehen werden konnte.

Die optische Anregung geschah mit der Wellenlänge 365 nm. Die EPL wurde nach Abschalten der Anregung nach einer mehr oder weniger langen Dunkelpause beobachtet, und zwar durch Einschalten von einzelnen oder periodisch wiederholten rechteckigen Feldimpulsen von bis zu 16 ms Dauer. Die Photolumineszenz war in der Dunkelpause (0,2 s und mehr) vollständig abgeklungen. Die Halbwertszeiten des An- und Abklingens der Photolumineszenz waren in der Größenordnung von 1 ms.

Ergebnisse

1. Beim Einschalten eines äußeren Felds wurden EPL-Blitze beobachtet, und zwar nur an der Anoden-seite. Deren Intensität war sehr gering. Die GP-Blitze konnten durch eine Vorspannung am Kristall, die während der Anregung und während der Dunkelpause anliegt, wesentlich verstärkt werden. Der Blitz

¹ F. MATOSSI, H. GUTJAHN u. D. SIEBERT, Z. Naturforschg. **16 a**, 1391 [1961]. — H. GUTJAHN, Z. Phys. **168**, 199 [1962]; F. MATOSSI, Helv. Phys. Acta **35**, 279 [1962].

² Vgl. A. RÄUBER u. J. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. **17 a**, 266 [1962].