

wegen der Dämpfung der Schwingung keine so hohen Geschwindigkeiten wie in der ersten Halbwelle.

Die entsprechende end-on-Aufnahme (2 b) zeigt, wie nach der in jeder Halbwelle stattfindenden Kompression ein wesentlicher Teil des Plasmas vom Führungsfeld in Achsen Nähe zusammengehalten wird.

Die Geschwindigkeit des von der zweiten Stufe emittierten Plasmoids wurde nicht nur aus Trommelkameraaufnahmen, sondern auch aus Messungen mit einer elektrischen Sonde bestimmt. Sie besteht aus mehreren voneinander isolierten Elektroden, die mit einer Gleichspannungsquelle in der Art eines Plattenkondensators verbunden sind. Die Ladungsträger des an kommenden Plasmas geben unter der Einwirkung der Saugspannung ihre Ladung an die Elektroden ab. Der gemessene Strom ist ein relatives Maß für die Menge des Plasmas, das pro Zeiteinheit die Sonde erreicht. Aus den Flugzeiten des Plasmas bei verschiedener Entfernung der

Sonde vom Beschleunigungszentrum läßt sich die Axialgeschwindigkeit der Plasmoide als Funktion dieses Abstandes ermitteln. Dabei zeigte sich, daß die Geschwindigkeit längs des gesamten Führungsfeldes konstant bleibt. Mit 15 kV, 15  $\mu$ F-Kondensatoren für die Spulen 2 und 4 (Abb. 1) wurden  $2 \cdot 10^7$  cm/s erreicht. Bei Verwendung von 20 kV, 1  $\mu$ F-Kondensatoren konnte die Geschwindigkeit hinter der zweiten Stufe auf  $6 \cdot 10^7$  cm/s gesteigert werden.

Nach dem positiven Ergebnis des Nachbeschleunigungsexperiments mit zwei Stufen wird der Beschleuniger um eine dritte Stufe erweitert.

Am Aufbau der Anlage und an den Messungen war Herr F. POHL wesentlich beteiligt. — Zur Durchführung der in diesem Bericht mitgeteilten Arbeiten sind Zuschüsse des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung verwendet worden.

## Einfluß der Adduktbildung auf die Phosphoreszenz von Gd-Chelaten

K. KREHER und E. BUTTER

Institut für anorganische Chemie und Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **20 a**, 974—975 [1965]; eingegangen am 16. Juni 1965)

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> berichteten wir über die Verstärkung der Fluoreszenz von Eu-Chelaten durch Adduktbildung mit Phenanthrolin und führten diese Verstärkung auf eine Abschirmung des fluoreszierenden Ions gegenüber Wechselwirkungen mit der Umgebung zurück. Da für die Erklärung der Fluoreszenzeigenschaften der Triplettzustand eine entscheidende Rolle spielt, ist es wichtig, seine Beeinflussung durch Adduktbildung zu untersuchen.

Die Bestimmung der Energie des Triplettzustandes erfolgt aus dem Phosphoresenzspektrum der Gd-Chelate, da die stark fluoreszierenden Eu- und Tb-Chelate nicht phosphoreszieren. Die Verhältnisse bei Chelaten mit anderen SE-Zentralionen dürften jedoch zumindest qualitativ gleichartig sein.

Die Chelate wurden nach dem in <sup>1</sup> beschriebenen Verfahren hergestellt. Angaben über Analysenwerte und Absorptionspektren werden in einer folgenden Arbeit<sup>2</sup> mitgeteilt.

Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Dimethylformamid (DMFA) und Aceton (1 : 1), das bei der Meßtemperatur von 77 °K zu einem festen Glas erstarrt. Die Konzentration betrug  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l; die Anregung erfolgte mit der Quecksilberlinie 365 nm.

Die gemessenen Triplettenergien sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt deutlich ein Absinken des Triplettzustandes mit zunehmender aromatischer Resonanz des Moleküls.

<sup>1</sup> E. BUTTER u. K. KREHER, Z. Naturforsch. **20 a**, 408 [1965].

<sup>2</sup> E. BUTTER u. K. KREHER, Wiss. Z. Karl-Marx-Universität Leipzig, im Druck.

| Chelatbildner | Tris-Chelat·H <sub>2</sub> O<br>cm <sup>-1</sup> | Phen-Addukt<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta E$<br>cm <sup>-1</sup> |
|---------------|--|---------------------------------|--------------------------------|
| BenzAc        | 21 050   | 21 260                          | 210                            |
| Dib           | 20 450   | 20 550                          | 100                            |
| NaphtAc       | 19 800   | 19 900                          | 100                            |
| BenzNapht     | 19 570   | 19 550                          | -20                            |
| DiNapht       | 19 300   | 19 300                          | 0                              |
| AcInd         | 20 020   | 20 390                          | 370                            |
| BenzInd       | 19 300   | 19 330                          | 30                             |

Tab. 1. Triplettenergien verschiedener Gd-Chelate in DMFA.  $\Delta E$  ist die Verschiebung des Triplettzustandes des Phen-Addukts gegenüber dem des DMFA-Addukts. Phen = Ortho-Phenanthrolin, BenzAc = Benzoylaceton, Dib = Dibenzoylmethan, NaphtAc =  $\beta$ -Naphthoylacetylmethan, BenzNapht =  $\beta$ -Naphthoylbenzoylmethan, DiNapht =  $\beta\beta'$ -Dinaphthoylmethan, AcInd = 2-Acetylindanon-1, BenzInd = 2-Benzoylindanon-1.

Beim Vergleich der Werte für die Tris-Chelate und die entsprechenden Phenanthrolin-Addukte ist zu berücksichtigen, daß DMFA ein relativ guter Koordinationspartner ist, so daß ebenso wie bei den von BRECHER u. a.<sup>3</sup> untersuchten Eu-Chelaten nicht die reinen Tris-Chelate, sondern die DMFA-Addukte vorliegen dürften. Trotzdem sind deutliche Unterschiede der DMFA-Addukte gegenüber den Phenanthrolinaddukten festzustellen. Qualitativ gleiche Ergebnisse wurden für Gd(BenzAc)<sub>3</sub> und Gd(Dib)<sub>3</sub> und die zugehörigen Phenanthrolin-Addukte auch bei Verwendung eines Methanol-Äthanol-Gemisches (1 : 3) gefunden.

Der Triplett-Zustand der Phen-Addukte liegt sowohl in dem Methanol-Äthanol-Gemisch als auch in dem DMFA-Aceton-Gemisch höher als der der Tris-Chelate bzw. der DMFA-Addukte, dabei sind die Energiedifferenzen um so kleiner, je niedriger der Triplettzustand liegt, d. h. je größer der aromatische Teil der Ligan-

<sup>3</sup> C. BRECHER, H. SAMELSON u. A. LEMPICKI, J. Chem. Phys. **42**, 1081 [1965].



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.

den ist. Das beim  $\text{Gd}(\text{BenzNapht})_3$  gemessene Absinken um  $20 \text{ cm}^{-1}$  liegt noch innerhalb der durch die Breite der Phosphoreszenzbanden verursachten Fehlergrenze von  $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$ .

Auch in den Absorptionsspektren konnte eine kurzwellige Verschiebung der langwelligsten Bande durch Adduktbildung mit Phenanthrolin beobachtet werden, die in Einklang mit einer visuell feststellbaren Farbaufhellung der Tris-Chelate bei Adduktbildung mit Phenanthrolin steht. Ebenso wie im Phosphoreszenzspektrum tritt auch hier die größte Verschiebung beim  $\text{Gd}(\text{AcInd})_3$  auf.

## Zum Widerstandsverhalten einiger Supraleiter vom $\beta$ -W-Typ oberhalb der Sprungtemperatur

G. OTTO und E. SAUR

Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen  
(Z. Naturforschg. 20 a, 975 [1965]; eingegangen am 19. Juni 1965)

An Einkristallen von  $\text{V}_3\text{Si}$  haben BATTERMAN und BARRETT<sup>1</sup> mit RÖNTGEN-Interferenzmethoden martensitische Phasenumwandlungen bei Temperaturen oberhalb der Sprungtemperatur beobachtet, für die inzwischen auch in elektronenmikroskopischen Untersuchungen<sup>2</sup> sowie durch Messung des Verlaufs der spezifischen Wärme<sup>3</sup> Anzeichen gefunden worden sind. Auch an RÖNTGEN-Pulverdiagrammen von  $\text{V}_3\text{Si}$  und  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  sind entsprechende Beobachtungen gemacht worden. Im Anschluß an die erste Arbeit<sup>1</sup> hat HAUSER<sup>4</sup> über sprunghafte Änderungen des elektrischen Widerstandes von  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{V}_3\text{Ga}$ ,  $\text{V}_3\text{Ge}$ ,  $\text{V}_3\text{Sn}$  und  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  berichtet, die er mit dieser Phasenumwandlung erklärt. Inzwischen hat HAUSER<sup>5</sup> jedoch seine Ergebnisse an  $\text{V}_3\text{Si}$  widerufen. Wegen der Bedeutung der Frage sind Messungen des Widerstandsverlaufs an einer Reihe von Schmelzproben mit  $\beta$ -W-Struktur auch von uns durchgeführt worden, über die hier kurz berichtet wird.

Die Herstellung der benutzten Proben in einem Lichtbogenschmelzofen unter Argon ist bereits in anderem Zusammenhang beschrieben worden<sup>6</sup>. Die polykristallinen Proben sind 35 bis 40 mm lang und bei nahezu elliptischem Querschnitt 6 bis 8 mm breit. Die Sprungtemperaturen der meisten Materialien ( $\text{V}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$  und  $\text{Nb}_3\text{Ga}$ ) erreichen erst nach Tempern unter geeigneten Bedingungen die höchsten Werte.

Der für die Messungen benutzte Zwischengebietsskryostat besteht aus zwei ineinander gebauten Kupfergefäß, von denen das äußere vollständig in flüssigen Wasserstoff taucht, auf dessen Temperatur das innere Gefäß mit Hilfe von Heliumgas abgekühlt wird. Dieses dünnwandige, die Probe enthaltende Gefäß besitzt eine Heizwicklung aus Konstantandraht sowie in Bohrungen an beiden Enden je einen Kohlewiderstand zur Temperaturmessung und ist zur raschen Einstellung des

Durch die vorliegenden Untersuchungen konnte die von METLAY<sup>4</sup> zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von  $\text{Eu}(\text{Dib})_3$  und  $\text{Tb}(\text{Dib})_3$  postulierte Anhebung des Triplettzustandes durch Adduktbildung für Phenanthrolin als Koordinationspartner bestätigt werden. Allerdings kann die in<sup>4</sup> beobachtete Verminderung der Temperaturabhängigkeit durch Adduktbildung nach unserer Ansicht zumindest nicht vollständig auf die beobachtete Anhebung des Triplettzustandes zurückgeführt werden.

<sup>4</sup> M. METLAY, J. Electrochem. Soc. 111, 1253 [1964].

thermischen Gleichgewichts dauernd mit Heliumgas gefüllt. Zu Beginn einer Meßreihe wird das Heliumgas aus dem äußeren Gefäß abgepumpt. Anschließend wird mit verschiedenen Heizströmen die Temperatur des inneren Gefäßes mit der Probe stufenweise erhöht. Die Einstellzeit für das thermische Gleichgewicht beträgt etwa 1 min. Die Widerstandsmessungen erfolgen durch Strom- und Spannungsmessung mit insgesamt vier dünnen Strom- und Spannungsdrähten, die mit Leitsilber an den Probenenden befestigt und mit Glasdurchführungen isoliert aus den beiden Gefäßen herausgeführt sind.

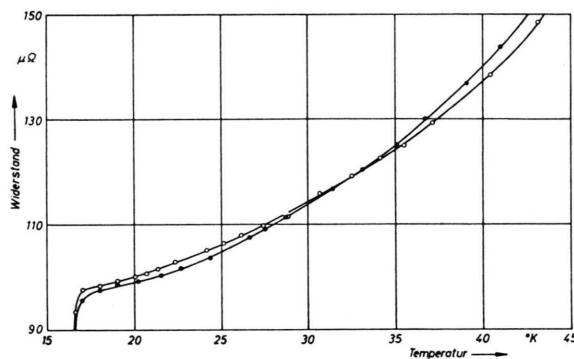


Abb. 1. Temperaturverlauf des Widerstandes einer  $\text{V}_3\text{Si}$ -Schmelzprobe im ungetemperten ( $\circ-\circ-\circ$ ) und im getemperten ( $\bullet-\bullet-\bullet$ , 6 Std. bei  $1200$   $^{\circ}\text{C}$ ) Zustand.

An keiner der untersuchten Proben ( $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{V}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$  und  $\text{Nb}_3\text{Ga}$ ) ist die von HAUSER<sup>4</sup> mitgeteilte sprunghafte Widerstandsänderung oberhalb der Sprungtemperatur beobachtet worden. Als Beispiel sind in Abb. 1 Messungen des Widerstandsverlaufs einer  $\text{V}_3\text{Si}$ -Schmelze im ungetemperten und im getemperten (6 Std. bei  $1200$   $^{\circ}\text{C}$ ) Zustand von der Sprungtemperatur bis über  $40$   $^{\circ}\text{K}$  wiedergegeben. Der Widerstand nimmt stetig mit der Temperatur zu.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft danken wir für die Gewährung von Sachmitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

<sup>4</sup> J. J. HAUSER, Phys. Rev. Lett. 13, 470 [1964].

<sup>5</sup> J. J. HAUSER, Phys. Rev. Lett. 14, 422 [1965].

<sup>6</sup> W. KUNZ u. E. SAUR, Proc. 9th. Intern. Conf. Low Temperature Physics (1964, Columbus, Ohio/USA), New York 1965, S. 581.

<sup>1</sup> B. W. BATTERMAN u. C. S. BARRETT, Phys. Rev. Lett. 13, 390 [1964].

<sup>2</sup> M. J. GORINGE u. U. VALDRE, Phys. Rev. Lett. 14, 823 [1965].

<sup>3</sup> J. E. KUNZLER, J. P. MAITA, E. J. RYDER, H. J. LEVINSTEIN u. F. S. L. HSU, Bull. Amer. Phys. Soc. 10, 319 [1965].