

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 Achsennähe 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 ankommenden 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 Plasmoids als Funktion dieses Abstandes ermitteln. Dabei zeigte sich, daß die Geschwindigkeit längs des gesamten Führungsfeldes konstant bleibt. Mit 15 kV, 15 μ F-Kondensatoren für die Spulen 2 und 4 (Abb. 1) wurden $2 \cdot 10^7$ cm/s erreicht. Bei Verwendung von 20 kV, 1 μ 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 Arbeit¹ 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 Phosphoreszenzspektrum 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 in¹ beschriebenen Verfahren hergestellt. Angaben über Analysenwerte und Absorptionsspektren werden in einer folgenden Arbeit² 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.

Chelatbildner	Tris-Chelat \cdot H ₂ O cm ⁻¹	Phen-Addukt cm ⁻¹	ΔE cm ⁻¹
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. ΔE ist die Verschiebung des Triplettzustandes des Phen-Addukts gegenüber dem des DMFA-Addukts. Phen = Ortho-Phenanthrolin, BenzAc = Benzoylaceton, Dib = Dibenzoylmethan, NaphtAc = β -Naphthoylacetylmethan, BenzNapht = β -Naphthoylbenzoylmethan, DiNapht = $\beta\beta'$ -Dinaphthoylmethan, AcInd = 2-Acetyllindanon-1, BenzInd = 2-Benzoyllindanon-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.³ 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)₃ und Gd(Dib)₃ 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-

¹ E. BUTTER u. K. KREHER, Z. Naturforsch., 20 a, 408 [1965].

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

³ C. BRECHER, H. SAMELSON u. A. LEMPICKI, J. Chem. Phys. 42, 1081 [1965].



den ist. Das beim $\text{Gd}(\text{BenzNapht})_3$ gemessene Absinken um 20 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 β -W-Typ oberhalb der Sprungtemperatur

G. OTTO und E. SAUR

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

An Einkristallen von V_3Si haben BATTERMAN und BARRETT¹ mit RÖNTGEN-Interferenzmethoden martensitische Phasenumwandlungen bei Temperaturen oberhalb der Sprungtemperatur beobachtet, für die inzwischen auch in elektronenmikroskopischen Untersuchungen² sowie durch Messung des Verlaufs der spezifischen Wärme³ Anzeichen gefunden worden sind. Auch an RÖNTGEN-Pulverdiagrammen von V_3Si und Nb_3Sn sind entsprechende Beobachtungen gemacht worden. Im Anschluß an die erste Arbeit¹ hat HAUSER⁴ über sprunghafte Änderungen des elektrischen Widerstandes von V_3Si , V_3Ga , V_3Ge , V_3Sn und Nb_3Sn berichtet, die er mit dieser Phasenumwandlung erklärt. Inzwischen hat HAUSER⁵ jedoch seine Ergebnisse an V_3Si widerrufen. Wegen der Bedeutung der Frage sind Messungen des Widerstandsverlaufs an einer Reihe von Schmelzproben mit β -W-Struktur auch von uns durchgeführt worden, über die hier kurz berichtet wird.

Die Herstellung der benutzten Proben in einem Lichtbogen-Schmelzofen unter Argon ist bereits in anderem Zusammenhang beschrieben worden⁶. Die polykristallinen Proben sind 35 bis 40 mm lang und bei nahezu elliptischem Querschnitt 6 bis 8 mm breit. Die Sprungtemperaturen der meisten Materialien (V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al und Nb_3Ga) erreichen erst nach Tempern unter geeigneten Bedingungen die höchsten Werte.

Der für die Messungen benutzte Zwischengebietskryostat besteht aus zwei ineinander gebauten Kupfergefäßen, 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 METLAY⁴ zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von $\text{Eu}(\text{Dib})_3$ und $\text{Th}(\text{Dib})_3$ postulierte Anhebung des Triplettzustandes durch Adduktbildung für Phenanthrolin als Koordinationspartner bestätigt werden. Allerdings kann die in⁴ beobachtete Verminderung der Temperaturabhängigkeit durch Adduktbildung nach unserer Ansicht zumindest nicht vollständig auf die beobachtete Anhebung des Triplettzustandes zurückgeführt werden.

⁴ 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.

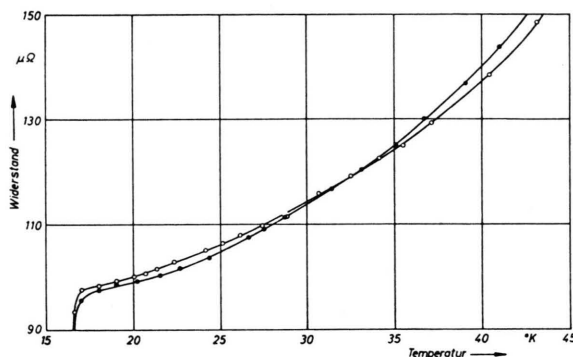


Abb. 1. Temperaturverlauf des Widerstandes einer V_3Si -Schmelzprobe im ungetemperten (○—○—○) und im getemperten (●—●—●, 6 Stdn. bei 1200°C) Zustand.

An keiner der untersuchten Proben (V_3Si , V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al und Nb_3Ga) ist die von HAUSER⁴ mitgeteilte sprunghafte Widerstandsänderung oberhalb der Sprungtemperatur beobachtet worden. Als Beispiel sind in Abb. 1 Messungen des Widerstandsverlaufs einer V_3Si -Schmelze im ungetemperten und im getemperten (6 Stdn. bei 1200°C) Zustand von der Sprungtemperatur bis über 40°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.

¹ B. W. BATTERMAN u. C. S. BARRETT, Phys. Rev. Lett. **13**, 390 [1964].

² M. J. GORINGE u. U. VALDRE, Phys. Rev. Lett. **14**, 823 [1965].

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

⁴ J. J. HAUSER, Phys. Rev. Lett. **13**, 470 [1964].

⁵ J. J. HAUSER, Phys. Rev. Lett. **14**, 422 [1965].

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