

NOTIZEN

Schweratomwirkungen von Hg(II) auf das Lumineszenzverhalten von Thionaphthen, Acenaphthen und Coronen

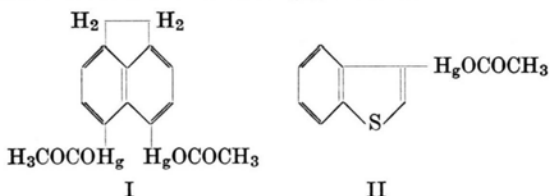
M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 26 a, 1371—1372 [1971]; eingegangen am 2. Juli 1971)

Die Mehrzahl der vorliegenden Untersuchungen über innere und äußere Schweratomeffekte (Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung) in der Lumineszenz aromatischer Systeme bezieht sich auf Halogen als Schweratom¹. — In dieser Mitteilung wird über den Einfluß von Hg(II) ($Z_{\text{Hg}}=80$) auf das Lumineszenzverhalten von Thionaphthen, Acenaphthen und Coronen berichtet.

Zum Studium des inneren Schweratomeffekts erscheinen die Aryl- bzw. Heteroaryl-Hg(II)-acetatverbindungen geeignet, die in vielen Fällen durch Umsetzung des Aromaten mit Hg(II)-acetat leicht zugänglich sind. — Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus Acenaphthen ein Di-mercurierungsprodukt dargestellt, für das auf Grund des bekannten Verhaltens des Acenaphthens bei der elektrophilen Substitution und des IR-Spektrums (γ -CH-Schwingungen) die Konstitution I angenommen werden muß. Thionaphthen liefert in der gleichen Reaktion das Monomercurierungsprodukt II².



Das Phosphoreszenzspektrum (EPA, 77 °K) von II (Banden bei 23,50 (Schulter), 23,20; 21,93; 20,60 und $19,00 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Schulter), weist gegenüber dem von Thionaphthen³ einen deutlichen Verlust an Schwingungsstruktur durch Bandenverbreiterung auf, stimmt aber hinsichtlich Spektrallage und relativer Intensitätsverteilung sehr weitgehend mit dem der Stammverbindung überein. — Der innere Schweratomeffekt des Hg(II) zeigt sich deutlich in einer Erhöhung der Phosphoreszenzquantenausbeute um einen Faktor ca. 3 beim Übergang von Thionaphthen nach II. Diese Zunahme kann im vorliegenden Fall — im Gegensatz zu vielen bekannten Fällen — nicht allein auf eine durch das Schweratom bewirkte Erhöhung des intersystem crossing auf Kosten des Fluoreszenzübergangs zurückge-

führt werden. Thionaphthen weist nämlich nur eine schwache Fluoreszenz auf (das Verhältnis der Quantenausbeuten von Phosphoreszenz zu Fluoreszenz beträgt ca. 10) und eine Erhöhung des intersystem crossing auf Kosten dieser Fluoreszenz kann nur zu einer Zunahme der Phosphoreszenzausbeute in II um etwa 10% führen. Bei II muß angenommen werden, daß die signifikante Erhöhung der Phosphoreszenzausbeute — gegenüber der Stammverbindung — durch eine Zunahme des intersystem crossing auf Kosten der strahlungslosen Entaktivierung des niedrigsten Singulett-Anregungszustandes und/oder eine Zunahme des Phosphoreszenzübergangs auf Kosten der strahlungslosen Entaktivierung des Triplett-Zustandes zustande kommt.

Die Phosphoreszenzspektren (EPA, 77 °K) von Acenaphthen und I (20,80; 20,30; 19,40; 18,80 und $18,00 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) sind nahezu identisch. Der innere Schweratomeffekt des Hg(II) macht sich in einer Zunahme des Verhältnisses der Quantenausbeuten von Phosphoreszenz zu Fluoreszenz von 0,10 beim Acenaphthen zu >10 bei I bemerkbar.

Sowohl bei I wie bei II beobachtet man eine signifikante Verkürzung der mittleren Phosphoreszenzlebensdauer gegenüber den nicht-mercurierten Verbindungen (Zunahme der Übergangshäufigkeit des Phosphoreszenzübergangs).

In einer früheren Arbeit⁴ wurde darauf hingewiesen, daß Hg(II)-chlorid in EPA ($3,5 \cdot 10^{-4}$ Gramm- atome Hg in 1 cm³ EPA) bei 77 °K praktisch keine Schweratomwirkung auf die Lumineszenz von Triphenylen, 1,2-Benzfluoren, Fluoranthren, Carbazol oder 1,2-Benzcarbazol zeigt, während Natriumjodid in EPA (in gleicher Schweratomkonzentration, Jod) signifikante Schweratomwirkungen hervorruft. — Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde der Einfluß von Hg(II)-acetat in Eisessig ($1,6 \cdot 10^{-4}$ Gramm- atome Hg in 1 cm³ Eisessig) bei 77 °K auf die Phosphoreszenz von Coronen untersucht. Coronen zeigt unter diesen Bedingungen das gleiche Phosphoreszenzspektrum mit intensiver 0,0-Bande, wie es schon früher in 1,2,4-Trichlorbenzol⁵, CCl₄⁶ oder in einer EPA-CH₃J-Mischung⁷ beobachtet worden ist, während das Spektrum bei Abwesenheit einer äußeren Schweratomkomponente die für einen symmetrie-verbotenen Übergang typische Struktur mit sehr schwacher 0,0-Bande aufweist (zur Theorie dieses Schweratomeffekts siehe l. c.⁸).

Das Ausmaß dieser Schweratom-Störung hängt nicht nur vom Schweratom sondern auch von der Matrix ab. Als Maß für die Störung kann beim Coronen das Intensitätsverhältnis von 0,0-Bande ($19,41 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) zur Bande bei $17,86 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ genommen werden, das bei

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. ZANDER, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

¹ Zusammenfassende Darstellung in M. ZANDER, *Phosphorimetry*, Academic Press, New York—London 1968, S. 20 ff.

² F. CHALLENGER u. S. A. MILLER, *J. Chem. Soc. London* 1939, 1005.

³ R. C. HECKMANN, *J. Mol. Spectr.* 2, 27 [1958].

⁴ M. ZANDER, *Erdöl und Kohle* 22, 81 [1969].

⁵ M. ZANDER, *Naturwissenschaften* 52, 559 [1965].

⁶ V. A. BUTLAR u. D. M. GREBENSHCHIKOV, *Optics and Spectroscopy* 22, 413 [1967].

⁷ M. ZANDER, *Z. Analyt. Chem.* 226, 251 [1967].

⁸ G. G. GIACHINO u. D. R. KEARNS, *J. Chem. Physics* 53, 3886 [1970].

starker Störung groß ist. So zeigt z. B. CH_3J unter sonst gleichen Bedingungen in EPA einen wesentlich kleineren Effekt als in Eisessig (Bandenverhältnis in EPA bzw. Eisessig = 0,7 bzw. 2,5; $1,6 \cdot 10^{-4}$ Grammatome J in 1 cm^3 Lösungsmittel).

Experimentelles

5,6-Di(acetoxymercuri)-acenaphthen (I): 2 g Acenaphthen und 4,5 g Quecksilber(II)-acetat werden in einer Mischung von 10 cm^3 Äthanol und 2 cm^3 Eisessig auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach ca. 20 min beginnt I aus der Reaktionslösung auszukristallisieren, das nach insgesamt 3 Stdn. Reaktionsdauer noch in der Hitze abgesaugt wird (0,9 g). Zur Reinigung wird aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. $226 - 227^\circ$ (unkorr.). Charakteristische IR-Banden (KBr): 843, 809 cm^{-1} ($\gamma\text{-CH}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Hg}_2\text{O}_4$ (617,5):

Ber. C 28,62 H 2,10 Hg 59,75
Gef. C 28,61 H 2,17 Hg 59,53

⁹ R. ZWEIDINGER u. J. D. WINEFORDNER, Anal. Chem. **42**, 639 [1970].

3-(Acetoxymercuri)-thionaphthen (II): Darstellung analog I, Schmp. 212° (Lit.-Schmp. 208°).
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{HgO}_2\text{S}$ (392,8):

Ber. C 30,56 H 2,05 Hg 51,07
Gef. C 30,52 H 2,19 Hg 50,93

Alle Lumineszenzspektren wurden mit einem Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter, die Phosphoreszenzspektren unter Verwendung eines Aminco-Keirs-Phosphorskops gemessen. Die Phosphoreszenzmessungen in Eisessig führte man mit einer rotierenden Küvette nach WINEFORDNER⁹ durch. — Die Phosphoreszenz/Fluoreszenz-Quantenausbeute-Verhältnisse bestimmte man in der üblichen Weise¹⁰. Für die Bestimmung des Verhältnisses der Quantenausbeuten von Thionaphthen und II verwendete man Lösungen, die bei Raumtemperatur bei der Anregungswellenlänge gleiche Extinktionen aufwiesen.

Herrn K. BULLIK danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen, Herrn D. KAMPF bei der Herstellung der Präparate.

¹⁰ Vgl. l. c. ¹, S. 129 ff.

Altersbestimmungen nach der Rubidium-Strontium-Methode an Biotiten aus Gesteinen des Schwarzwaldes

V. VENZLAFF

Abteilung für Massenspektroskopie und Isotopenkosmologie
am Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut)
Mainz

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1372—1373 [1971]; eingegangen am 6. Juli 1971)

Im paläozoischen Grundgebirge des Schwarzwaldes, das aus Graniten, granitähnlichen Gesteinen und hochmetamorphen Gneisen aufgebaut ist, fehlen stratigraphische Zeitmarken fast völlig. Die Altersfolge der Petrogenese ist durch geologische Untersuchungen weitgehend geklärt worden, über ihr tatsächliches Alter herrscht aber noch Unsicherheit.

In der vorliegenden Arbeit wurden sechs Gesteine, die verschiedenen Phasen der Gebirgsbildung zugeordnet werden, zu Altersbestimmungen ausgewählt. Eine Beschreibung der Gesteine und ihrer Fundorte findet sich in Tab. 1. Von diesen Gesteinen wurde Biotit und in zwei Fällen auch Feldspat nach der Rubidium-Strontium-Methode datiert. Die gefundenen Alter sind in Tab. 2 aufgeführt, errechnet mit einer Zerfallskonstante von $1,47 \cdot 10^{-11}/\text{a}$. Die angegebenen Alter für die ersten vier Gesteine stellen Mittelwerte dreier unabhängig bestimmter Alterszahlen dar. Als ursprüngliches $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis wurde für die ersten vier Gesteine 0,708 angenommen. Dieser Wert wurde gewählt, weil alle Biotite dieser vier Gesteine in einem Nicolaysen-Diagramm auf einer Geraden liegen, deren Ordinatenabschnitt diesen Wert ergibt. Bei einem durchschnittlichen $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis der untersuchten Biotite von 107 hat das Initialverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ jedoch keinen großen Einfluß auf das Alter. Bei den beiden Gesteinen Granit

Tab. 1.

1. Paragneis-Anatexit vom Fundpunkt Lochmühle (H: 533786, R: 342548; Hoch- und Rechts-Werte der Gauß-Krügerschen Koordinaten). Feinklastische bis feinkonglomeratische Partie eines reliktsch grauackartigen bis quarzitisches Gneises. Der am Magnetschneider abgetrennte Biotit war zu etwa 15% chloritisiert.
2. Paragneis-Anatexit von Oberbiederbach (H: 534167, R: 342865). Feinkörniger bis dichter, reliktsch grauackartiger Paragneis. Chloritanteil des abgetrennten Biotites etwa 30%.
3. Orthogneis-Anatexit von Todtnauberg (H: 530148, R: 341934). Kalifeldspat-reicher Orthogneis. Chloritanteil des Biotites etwa 5%.
4. Diorit vom Angenbach (H: 528896, R: 341990). Biotit-Hornblende-Quarzdiorit, teils quarzdioritischer, teils syenitischer Zusammensetzung. Der Biotit ist nicht chloritisiert.
5. Granit vom Albtal (H: 527678, R: 343157). Mittelkörniger Granit mit Kalifeldspat-Großblästen, zum Teil Biotit-reich. Der abgetrennte Biotit war zu etwa 2% chloritisiert. Die Feldspatprobe wurde durch Isolierung eines einzelnen Kalifeldspats gewonnen.
6. Granitporphyr vom Steinbruch Etzenbach (H: 530364, R: 340722). Stockförmiges Ganggestein mit Einsprenglingen von Kalifeldspat, Plagioklas, Quarz und Biotit. Die Grundmasse besteht hauptsächlich aus Kalifeldspat und Quarz. Die Biotite sind in hohem Maße autometamorph chloritisiert. Die am Magnetschneider abgetrennte „Feldspat“-Probe besteht zu 75% aus Einsprenglingen und Grundmasse, zu 25% aus klarem Quarz.

Albtal und Granitporphyr Etzenbach wurde außer Biotit auch Feldspat analysiert. Für diese beiden Gesteine wurde der Alterswert angegeben, der aus dem Isochronen-Diagramm hervorgeht. Die statistischen Fehler der vorliegenden Altersbestimmungen liegen zwischen 1% und 4%. Nur für den Granitporphyr Etzenbach, eine inhomogene, größtenteils chloritisierte Probe mit relativ niedrigem Rb/Sr-Verhältnis, beträgt der statistische

Fehler 15%. Bedingt durch die systematischen Fehler werden die Gesamtfehler der Bestimmungen jedoch stets größer als 4% sein.

Tab. 2. Rb/Sr-Alter Schwarzwälder Gesteine in Millionen Jahren.

1. Paragneis Lochmühle	320
2. Paragneis Oberbiederbach	308
3. Orthogneis Todtnauberg	316
4. Diorit Angenbach	315
5. Granit Albtal	314
6. Granitporphyr Etzenbach	269

Fünf der untersuchten Gesteine ergaben Alter zwischen 308 und 320 Millionen Jahren. Sie sind also innerhalb der Fehlergrenzen gleich alt. Nur die sechste Probe, der Granitporphyr Etzenbach, scheint jünger zu sein. Während das niedrige Alter dieses Granitporphyrs den geologischen Erwartungen entspricht, ist ein Alter von 308–320 Millionen Jahren für die übrigen fünf Gesteine unerwartet, denn keines dieser Gesteine wurde bisher für oberkarbonisch gehalten. Sie stellen vielmehr Beispiele für verschiedene, ältere Phasen der Gebirgsbildung dar. Der Granit Albtal gehört zu einer für unterkarbonisch gehaltenen Granitgruppe. Der Diorit Angenbach bildet ein Beispiel für die älteren, hybriden, deformierten Intrusionen, für die ein noch höheres, nämlich unterkulmisches Alter erwartet wurde. Die Schwarzwälder Gneise schließlich bilden den ältesten Kern des Gebirges. Die letzte Anatexis dieser mehrphasig vergneisten Gesteine, deren Material vielleicht ursprünglich präkambrisch ist, wird für vorkarbonisch gehalten. Ein solches Alter hätten die Rb/Sr-Bestimmungen ergeben sollen. Die Biotite der Gneise Lochmühle, Oberbiederbach und Todtnauberg ergaben aber wiederum oberkarbonische Alterswerte.

Bisher wurden neun Bestimmungen nach der Rb/Sr-Methode an Schwarzwälder Gesteinen veröffentlicht. Durch sie wird das junge Alter des Granitporphyrs

Etzenbach bestätigt¹. Zwischen den oberkarbonischen Graniten und denen der unterkarbonischen Hauptintrusion wird in diesen Arbeiten kein Altersunterschied gefunden. Vielmehr ergeben die Granite beider Gruppen Alter zwischen 310 und 320 Millionen Jahre^{1–5}. Untersuchungen an Gesteinen der älteren Bildungsphasen fehlten bisher.

Durch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die noch älteren Magmatite und sogar die Gneise ebenfalls oberkarbonische Alter ergeben.

Die unerwartete Gleichalterigkeit der Gneise, der frühen und der späten Magmatite läßt sich schlecht so deuten, daß diese verschiedenen Gesteine tatsächlich zu gleicher Zeit gebildet wurden. Wahrscheinlicher erscheint, daß mit den Altersbestimmungen eine großräumige Abkühlung erfaßt wurde und der Alterswert von 315 ± 5 Millionen Jahren den Zeitpunkt bezeichnet, zu dem die Temperatur im ganzen Block den Wert unterschritt, zu dem die Biotite zu chemisch abgeschlossenen Systemen wurden. Dabei mag die Petrogenese der einzelnen Gesteinsgruppen zu verschiedenen Zeiten stattgefunden haben. Offen bleiben muß, ob hier das Ende einer langandauernden Erwärmung angezeigt wird, die während der ganzen mehrphasigen Orogenese anhielt, oder ob eine verhältnismäßig kurzfristige Erwärmung, die in Zusammenhang mit dem Aufstieg variskischer Granite steht, die Alterswerte der früher gebildeten Gesteine erniedrigt hat. Die Rb/Sr-Alter der vermutlich älteren Gesteine beruhen hier immer auf Bestimmungen an Biotit. Dieses Mineral reagiert auf Erwärmungen verhältnismäßig empfindlich mit erniedrigten Alterswerten.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. HINTENBERGER für seine Hilfe und für seine vielfachen Ratschläge. Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. K. R. MEHNERT, der mich bei der Auswahl der Gesteinsproben beriet. Fr. I. RACZEK danke ich für ihre Hilfe im Labor.

¹ C. BROOK, I. WENDT u. W. HARRE, J. Geophys. Res. **73**, 6071 [1968].

² H. FAUL u. E. JÄGER, J. Geophys. Res. **68**, 3293 [1963].

³ P. HAHN-WEINHEIMER, H. JOHANNING u. W. SCHÜTZE, N. Jb. Mineral. Mh. **7**, 157 [1963].

⁴ K. R. MEHNERT, Geochim. Cosmochim. Acta **14**, 105 [1958].

⁵ I. WENDT, H. LENZ, W. HARRE u. M. SCHOELL, Eclogae geol. Helv. **63**, 365 [1970].

Defects in Neutron-Irradiated ZnO (II)

K. LEUTWEIN* and J. SCHNEIDER

Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1373–1375 [1971]; received 2 July 1971)

By ESR, it was observed that fast neutron irradiation of iron- and copper-doped ZnO results in association of diamagnetic lattice defects with the 3d-impurity ions.

In the preceding communication¹, an ESR-analysis of several intrinsic paramagnetic centers formed by fast neutron irradiation in ZnO single crystals was reported. These centers were observed in nominally pure samples. We found that doping with 3d-impurity ions such as Fe³⁺ or Cu²⁺ greatly reduces the concentration of intrinsic paramagnetic lattice defects in ZnO. Instead, novel types of paramagnetic centers formed by

association of diamagnetic intrinsic, neutron-induced lattice defects with the 3d-impurity ions are observed by ESR. This may be taken as strong evidence that intrinsic lattice defects in ZnO are highly mobile at room temperature.

The main part of this note will be concerned with paramagnetic centers formed by fast neutron irradiation in iron-doped ZnO. The conditions of irradiation were the same as quoted in Ref. ¹. A typical X-band ESR spectrum observed for such samples at 77 °K, and under $H \parallel c$, is shown in Fig. 1 a. Apart from signals arising from Fe³⁺ ions on unperturbed zinc sites^{2,3}, two prominent lines labeled A_1 and A_2 are detected. Upon illumination with visible or near u.v. light they disappear completely and, instead, two new ESR lines, labeled B_1 and B_2 , appear, see Fig. 1 b. In Fe⁵⁷-doped samples, all ESR lines exhibit the characteristic doublet

hyperfine splitting. It will be shown that both *A*- and *B*-type centers arise from Fe^{3+} ions on highly distorted lattice sites: The spin-Hamiltonian which gives a good description of the angular dependence of both *A*- and *B*-type ESR lines is of the form $H = g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D\{S_z^2 - (1/3)S(S+1)\} + E(S_x^2 - S_y^2)$, with $S = 5/2$. An anisotropy in *g* and fourth order terms in S_i were neglected.

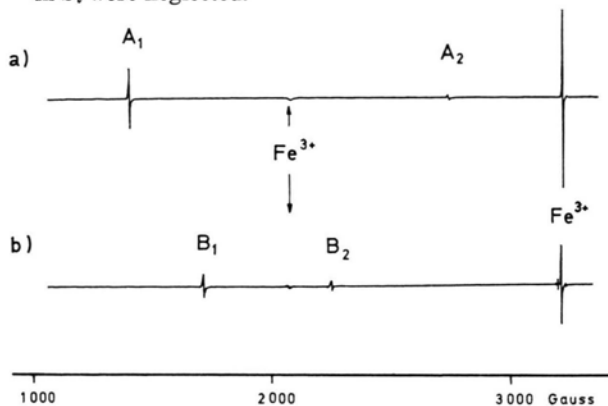


Fig. 1. ESR spectrum of a neutron-irradiated, iron-doped ZnO crystal recorded at 9.1 GHz, 77 °K and under $H \parallel c$. The upper spectrum (a) is converted into the lower spectrum (b) by illumination with visible or near u.v. light.

It turns out that the dominant interaction is the second term in the above Hamiltonian, at 9 GHz and even at 35 GHz. Consequently, an ESR transition observed must occur within a Kramers doublet. It can therefore be described by an effective g' -tensor. From a careful analysis of the angular dependence of the ESR spectra, the principal g'_i -values could be determined. They are compiled in Table 1. These data suggest that $|E| \ll |D|$. In this case, A_1 and A_2 result from transitions within the $|\pm 1/2\rangle$ - and $|\pm 3/2\rangle$ -like Kramers doublet respectively. Transitions within the $|\pm 5/2\rangle$ -like state are too weak to be detected. The same arguments apply to the signals B_1 and B_2 . WICKMAN et al.⁴ have tabulated the g'_i -values for the three Kramers doublets of Fe^{3+} in the low field limit, as a function of the asymmetry parameter E/D . Their results are illustrated in Fig. 2, assuming $g = 2.002$. It is seen that all g'_i -values of the *A*-center are reproduced by a common value, $E/D = 0.04$. Similarly, for the *B*-center, $E/D = 0.08$. Thermal depopulation of the middle Kramers doublet was observed below 77 °K. From this, it could be concluded that *D* is negative and $|D|$ must be at least 3 cm^{-1} , for both types of centers. This corresponds to a very large zero-field splitting for the Fe^{3+} ion, indicating a severe, almost axial perturbation of its crystalline environment. The *B*-center has symmetry C_s where-

Table 1. Principal g'_i -values of the *A*- and *B*-center, determined at 9.1 GHz and at 77 °K.

	g'_x	g'_y	g'_z
A_1	4.965	6.991	1.944
A_2	<1	<1	5.941
B_1	4.074	7.743	1.800
B_2	1.866	1.694	5.795

as that of the *A*-center is only C_1 . In either case, the *z*-axis is close to a non-axial bond direction. For the *B*-center it forms an angle of 66.7° with the *c*-axis, the *y*-axis being perpendicular to the mirror plane. The exact position of the g'_i -axes was also determined for the less symmetric *A*-center⁵.

By studying the photo-conversion $A \rightarrow B$ at 77 °K, it was found that the sum of relative ESR intensities of the *A*- and *B*-lines remains constant to about 5 percent. This observation makes it likely that *A*- and *B*-centers arise from different configurations of the associated defect around the same Fe^{3+} site. The reconversion $B \rightarrow A$ could only be enforced thermally, above 77 °K. The activation energy for this process is 0.27 eV. Above 77 °K, thermal dissociation of the associated defect from the Fe^{3+} ion occurs. By comparing ESR

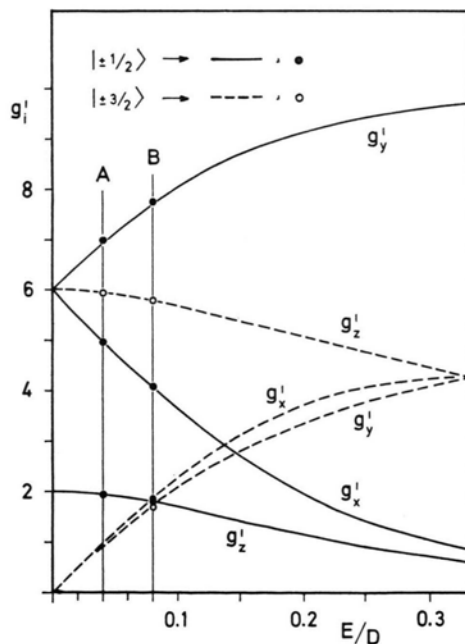


Fig. 2. Principal g'_i -values of the Kramers doublets with $|\pm 1/2\rangle$ and $|\pm 3/2\rangle$ parentage, as a function of the ratio E/D . Data are listed in Table 1 for the *A*- and *B*-center are plotted in the diagram.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. SCHNEIDER, Institut für Angewandte Festkörperphysik, D-7800 Freiburg i. Br., Eckerstraße 4.

* Present address: Carl Zeiss Medical Laboratory, D-7082 Oberkochen, Germany.

¹ K. LEUTWEIN and J. SCHNEIDER, Z. Naturforsch., in press.

² J. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. 17 a, 189 [1962].

³ W. M. WALSH, JR. and L. W. RUPP, JR., Phys. Rev. 126, 952 [1962].

⁴ H. H. WICKMAN, M. P. KLEIN, and D. A. SHIRLEY, J. Chem. Phys. 42, 2113 [1965].

⁵ K. LEUTWEIN, Dissertation, Freiburg 1969, unpublished.

⁶ R. E. DIETZ, H. KAMIMURA, M. D. STURGE, and A. YARIV, Phys. Rev. 132, 1559 [1963].

intensities of the *A*-center and that of the non-associated Fe^{3+} ion, a binding energy of 0.013 eV could be determined. This value is rather small and suggests that the associated defect is electrically neutral. A Zn—O divacancy would be a possible candidate. Thus, the magnetic behaviour of the *A*- and *B*-center is fairly well understood. However, no conclusive model for their microscopic structure could be positively established. It should be mentioned that fast neutron irradiation creates similar defects in iron-doped cubic ZnS, which, however, do not show any photo-sensitivity.

We finally report preliminary data on neutron-irra-

diated copper-doped ZnO. Complex ESR spectra arising from lattice defects associated with Cu^{2+} were observed, already at 77 °K. This is remarkable in a sense, since ESR of Cu^{2+} on unperturbed lattice sites in ZnO⁶ can be observed only at much lower temperatures. Apparently, the associated defect heavily quenches the orbital momentum; the *g*-factors of the Cu^{2+} -center are in the range 2.0–2.3.

To conclude, we can state that 3d-impurity ions in ZnO may act as effective traps for primary defects created by fast particle irradiation at elevated temperatures.

Die ^{23}Na -Resonanz im Molekularsieb Linde 13X in Abhängigkeit von der Belegung mit SO_2

H. LECHERT und H. J. HENNIG

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 26 a, 1375–1376 [1971]; eingegangen am 19. Juli 1971)

The results of measurements of the ^{23}Na -resonance of samples of the zeolite Linde 13X of SO_2 show that at low coverages the SO_2 -molecules disturb the symmetry of the crystal field at the centre of the double six membered rings of the faujasit structure. Comparing this with results obtained from samples containing water, ammonia or hydrogen sulphide, one sees that the disturbance of the symmetry in the above-mentioned sites is not only connected with the ability of proton donation or hydrogen bonding to the aluminosilicate framework, but can also be affected by other polar molecules containing no protons.

In contrast to the adsorption of water and ammonia, the sodium ions at the walls of the large cages are not solvated by SO_2 .

In einigen vorangegangenen Arbeiten hatten wir das Verhalten der Protonen- und der ^{23}Na -Resonanz an Zeolithproben vom Faujasittyp untersucht, die mit Wasser, Ammoniak und Schwefelwasserstoff belegt worden waren^{1–5}. Die Natriumresonanzen an den entgasteten Proben entstammen nach früheren Untersuchungen den Kernen der Ionen in den sogen. S_1 -Plätzen, die in den Doppelsechsringen an den Verknüpfungsstellen der Kubooktaeder liegen, aus denen die Faujasitstruktur besteht (Abb. 1). An diesen Plätzen herrscht besonders beim Linde 13X-Typ eine verhältnismäßig hohe Symmetrie des Kristallfeldes, die zu einem niedrigen Feldgradienten und zu einer geringen Linienbreite führt. Diese Symmetrie wird nun durch die Bildung von OH-Gruppen oder Strukturen am Aluminosilikatgerüst, die durch Wasserstoffbrückenbindung eines Protons einer adsorbierten Wassermolekel entstehen, gestört. Derartige Strukturen sind von BERTSCH und HABGOOD⁶

und von UYTTERHOEVEN et al.⁷ beschrieben worden. Die Störung der Symmetrie hat zur Folge, daß die Quadrupolaufspaltung zweiter Ordnung der ^{23}Na -Resonanzlinie eines solchen Kerns vergrößert wird. Die Stärke der Störung bewirkt eine entsprechende Verbreiterung der gemessenen Resonanzlinie. Ist diese Verbreiterung sehr groß, so trägt die zugehörige Einzel- linie wegen des endlichen Signal-Rausch-Verhältnisses bei der Messung zu der gemessenen Linie nichts mehr bei und die Intensität sinkt.

Beim Linde 13X hatte sich ergeben, daß die Linienbreite der Natriumresonanz bei niedrigen Belegungen empfindlich von der Art des Adsorbats in den Hohlräumen abhing. Beim Ammoniak zeigte die Linie im Bereich bis zu drei Molekeln in einem großen Hohlraum ein recht kompliziertes Verhalten, das sich in allen Einzelheiten nicht erklären ließ. Beim Wasser nahm die Linienbreite sehr stark zu, ohne ihre Intensität im Anfangsbereich zu ändern und beim Schwefelwasserstoff erfolgte eine starke Abnahme der Intensität, ohne daß sich die Breite nennenswert änderte. Hieraus ergab sich die Vorstellung, daß die Ammoniakmolekeln nur über ihr Dipolmoment mit den Kationen der großen Hohlräume der Faujasitstruktur in Wechselwirkung treten, daß die Wassermolekeln zusätzlich Wasserstoffbrücken mit den Sauerstoffionen des Aluminosilikatgerüsts bilden und die Schwefelwasserstoffmolekeln teilweise in SH^- -Ionen und Protonen gespalten sind. Diese werden an die Kationen der großen Hohlräume bzw. unter Bildung von OH-Gruppen an die Sauerstoffionen des Aluminosilikatgerüsts angelagert. Eine Störung der Symmetrie in den Doppelsechsringen sollte nun auch durch Molekeln möglich sein, die zu groß sind, um in das Innere der Kubooktaeder vordringen zu können und die keine Protonen enthalten, aber in der Lage sind, über ihr Dipolmoment mit den Kationen und den Sauerstoffionen an den Wänden der großen Hohlräume in Wechselwirkung zu treten. Nach röntgenographischen

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. LECHERT, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Laufgraben 24.

¹ H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Z. Naturforsch. 23 a, 1343 [1968].

² H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 84 [1968].

³ A. KNAPPWOST, H. LECHERT u. W. GUNSSER, Z. Phys. Chem. Frankf. 58, 278 [1968].

⁴ H. LECHERT u. H. J. HENNIG, Surface Science (in Vorbereitung).

⁵ H. LECHERT u. H. J. HENNIG, Z. Phys. Chem. (in Vorbereitung).

⁶ L. BERTSCH u. H. W. HABGOOD, J. Phys. Chem. 67, 1621 [1963].

⁷ J. B. UYTTERHOEVEN, R. SCHOONHEYDT, B. V. LIENGME u. W. KEITH HALL, J. Catalysis 13, 425 [1969].

Untersuchungen von SEFF⁸ sollten hierfür die Molekeln des Schwefeldioxids besonders gut geeignet sein. Die Molekeln des Schwefeldioxids nehmen in den Hohlräumen des Zeolithen Linde 5A eine Anordnung an, bei der ein Sauerstoffatom des SO_2 einem Kation sehr nahe kommt und wobei das Schwefelatom sich an ein benachbartes Sauerstoffion des Alumosilikatgerüsts anlagert.

Wir haben nun eine sorgfältig entgaste Probe des Zeolithen Linde 13X mit verschiedenen Mengen Schwefeldioxid belegt und die ^{23}Na -Resonanz gemessen. Die Messungen haben wir mit der Breitlinienanordnung eines VARIAN DP 60-Spektrometers bei 16 MHz mit einer Modulationsfrequenz von 20 Hz vorgenommen. In Abb. 2 ist der Verlauf der Linienbreite der ^{23}Na -Resonanz mit der Belegung mit Schwefeldioxid dargestellt.

Aus dem steilen Anstieg der Linienbreite bei niedrigen Belegungen geht hervor, daß offensichtlich bei niedrigen Belegungen auch bei der Sorption des Schwefeldioxids eine Störung der Symmetrie des elektrischen Feldes in den S_1 -Plätzen auftritt. Das Maximum der Linienbreite liegt bei einer Belegung von etwa zwei Molekeln pro großem Hohlraum oder — was damit gleichbedeutend ist — bei einer Molekel pro Doppelsechseck. Der anschließende Abfall der Linienbreite bis zu einer Belegung von fünf Molekeln pro großem Hohlraum ist mit einem erheblichen Anstieg der Intensität der Resonanzlinien verknüpft. Die Messung der Frequenzabhängigkeit der Linienbreite in diesem Gebiet

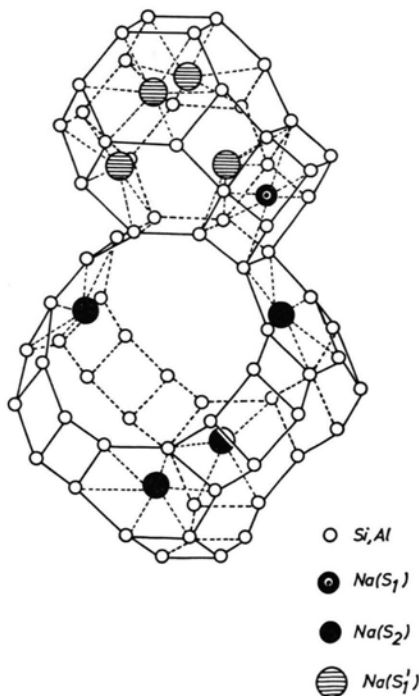


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Alumosilikatgerüst der Faujasitstruktur.

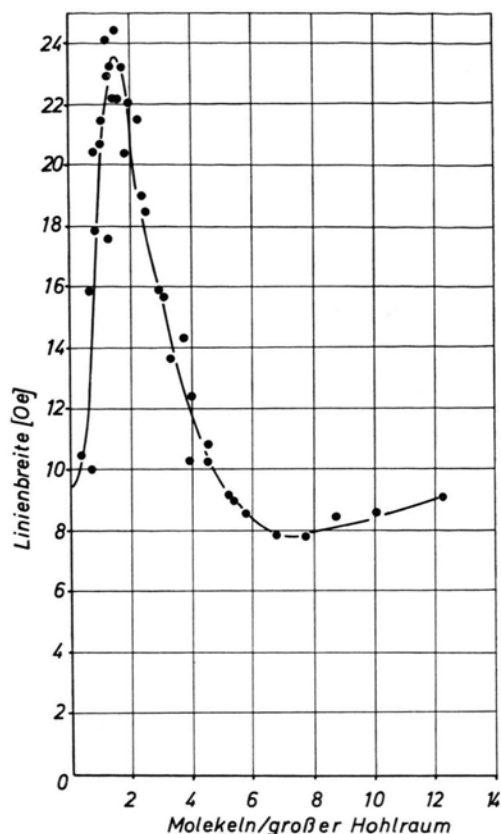


Abb. 2. Abhängigkeit der Linienbreite der ^{23}Na -Resonanz im Zeolith Linde 13X von der Belegung mit Wasser.

zeigt an, daß eine Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung für die Breite der Linien bestimmend ist. Da die Zahl der Ionen in den S_1 -Plätzen sicherlich durch die Belegung mit Schwefeldioxid nicht wesentlich zunimmt, ist hier ähnlich wie bei den früher untersuchten Proben mit Schwefelwasserstoff anzunehmen, daß durch die Schwefeldioxidmolekeln die Feldgradienten an den Orten der S_2 -Plätze an den Wänden der großen Hohlräume so weit erniedrigt werden, daß die geringe Linienbreite zustande kommt. Da nach den Ergebnissen von EULENBERGER, SHOEMAKER und KEIL⁹ gegenüber den S_1 -Plätzen etwa die vierfache Anzahl der S_2 -Plätze besetzt ist, erklärt sich hiermit auch der starke Intensitätsanstieg in dem Bereich von mehr als zwei Schwefeldioxidmolekeln pro großem Hohlraum, in dem die Intensität dieser Resonanzlinien größer ist als die der Resonanzlinie aus den S_1 -Plätzen.

Herrn Prof. Dr. KNAPPWOST und Herrn Prof. Dr. GUNSSER danken wir für ihr Interesse an diesen Untersuchungen. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit durch Sachbeihilfen.

⁸ K. SEFF, Ph. D. Thesis 1964, Mass. Inst. Technology.

⁹ G. R. EULENBERGER, D. P. SHOEMAKER u. J. G. KEIL, J. Phys. Chem. 71, 1812 [1967].