

## NOTIZEN

# Schweratomwirkungen von Hg(II) auf das Lumineszenzverhalten von Thionaphthenen, Acenaphthenen und Coronen

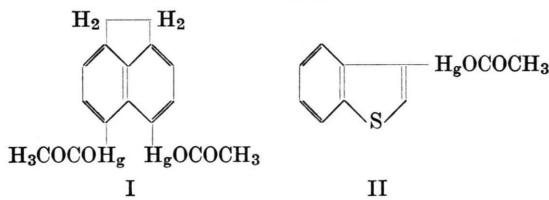
M. ZANDER

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 Halogenen als Schweratom<sup>1</sup>. — In dieser Mitteilung wird über den Einfluß von Hg(II) ( $Z_{Hg} = 80$ ) auf das Lumineszenzverhalten von Thionaphthenen, Acenaphthenen 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 ( $\gamma$ -CH-Schwingungen) die Konstitution I angenommen werden muß. Thionaphthen liefert in der gleichen Reaktion das Monomercurierungsprodukt II<sup>2</sup>.



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 Thionaphthenen<sup>3</sup> 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 Thionaphthenen 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-

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

<sup>1</sup> Zusammenfassende Darstellung in M. ZANDER, Phosphormetry, Academic Press, New York—London 1968, S. 20 ff.

<sup>2</sup> F. CHALLENGER u. S. A. MILLER, J. Chem. Soc. London 1939, 1005.

<sup>3</sup> R. C. HECKMANN, J. Mol. Spectr. 2, 27 [1958].

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 strahlungsgelösen Entaktivierung des niedrigsten Singulett-Anregungszustandes und/oder eine Zunahme des Phosphoreszenzübergangs auf Kosten der strahlungsgelösen 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 Arbeit<sup>4</sup> wurde darauf hingewiesen, daß Hg(II)-chlorid in EPA ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  Grammatome Hg in  $1 \text{ cm}^3$  EPA) bei  $77^\circ\text{K}$  praktisch keine Schweratomwirkung auf die Lumineszenz von Triphenylen, 1,2-Benzfluoren, Fluoranthen, 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 ( $1,6 \cdot 10^{-4}$  Grammatome Hg in  $1 \text{ cm}^3$  Eisessig) bei  $77^\circ\text{K}$  auf die Phosphoreszenz von Coronen untersucht. Coronen zeigt unter diesen Bedingungen das gleiche Phosphoresenzspektrum mit intensiver 0,0-Bande, wie es schon früher in 1,2,4-Trichlorbenzol<sup>5</sup>,  $\text{CCl}_4$ <sup>6</sup> oder in einer EPA- $\text{CH}_3\text{J}$ -Mischung<sup>7</sup> 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 1. c.<sup>8</sup>).

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

<sup>4</sup> M. ZANDER, Erdöl und Kohle 22, 81 [1969].

<sup>5</sup> M. ZANDER, Naturwissenschaften 52, 559 [1965].

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

<sup>7</sup> M. ZANDER, Z. Analyt. Chem. 226, 251 [1967].

<sup>8</sup> G. G. GIACHINO and D. R. KEARNS, *J. Chem. Physics* **53**, 3886 [1970].

starker Störung groß ist. So zeigt z. B.  $\text{CH}_3\text{J}$  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  $\text{J}$  in  $1 \text{ cm}^3$  Lösungsmittel).

#### Experimentelles

5,6-Di(acetoxymercuri)-acenaphthen (I): 2 g Acenaphthen und 4,5 g Quecksilber(II)-acetat werden in einer Mischung von  $10 \text{ cm}^3$  Äthanol und  $2 \text{ cm}^3$  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,  $809 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{-CH}$ ).

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

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

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

3-(Acetoxymercuri)-thionaphthen (II): Darstellung analog I, Schmp.  $212^\circ$  (Lit.-Schmp<sup>2</sup>  $208^\circ$ ).  
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{HgO}_2\text{S}$  (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-Phosphoroskops gemessen. Die Phosphoreszenzmessungen in Eisessig führte man mit einer rotierenden Küvette nach WINEFORDNER<sup>9</sup> durch. — Die Phosphoreszenz/Fluoreszenz-Quantenausbeute-Verhältnisse bestimmte man in der üblichen Weise<sup>10</sup>. 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.

<sup>10</sup> Vgl. l. c. <sup>1</sup>, 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 relikтив grauwackenartigen bis quartzitischen Gneises. Der am Magnetschneider abgetrennte Biotit war zu etwa 15% chloritisiert.
2. Paragneis-Anatexit von Oberbiederbach (H: 534167, R: 342865). Feinkörniger bis dichter, relikтив grauwackenartiger 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-Großblasten, zum Teil Biotit-reich. Der abgetrennte Biotit war zu etwa 2% chloritisiert. Die Feldspatprobe wurde durch Isolierung eines einzelnen Kalifeldspats gewonnen.
6. Granitporphy 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 Granitporphy 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 Granitporphy Etzenbach, eine inhomogene, größtenteils chloritisierte Probe mit relativ niedrigem Rb/Sr-Verhältnis, beträgt der statistische