
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004876**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Organische zeldzame aardmetaalzoutfosfor.**
- ⑤1 Int.Cl.: C09K11/06, C07C57/44, C07C59/64, C07C63/00, C07D213/04, C07D333/38, C08F8/44.
- ⑦1 Aanvrager: Asahi Dow Limited te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8004876.
- ②2 Ingediend 28 augustus 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 31 augustus 1979, 8 juli 1980.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 110357/79, 92214/80.
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 maart 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Organische zeldzame aardmetaalzoutfosfor

De uitvinding heeft betrekking op fosforen die in staat zijn straling met hoog rendement uit te zenden, wanneer zij worden blootgesteld aan ultravioletstralen, röntgenstralen, een elektronenbombardement of een andere vorm van excitatie en in het bijzonder op fosforen, die geschikt zijn als luminescerende en verlichtingsmaterialen, fotogevoelige materialen, weergavematerialen, sensibiliserende materialen, fotografische materialen, beeld-oplossende materialen, alsmede basismaterialen voor opto-elektronisch gebruik.

Fosforsamenstellingen geactiveerd met zeldzame aardelementen zijn reeds in de praktijk toegepast als rode stipfosforen bij kleurentelevisiekathodestraalbuizen. Vrijwel alle fosforsamenstellingen die in de praktijk zijn toegepast zijn anorganische verbindingen. Als voorbeeld van een dergelijke anorganische verbinding kan een verbinding worden genoemd met de formule $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_2S$, die in de Japanse octrooipublikatie 13242/1972 wordt beschreven. De voornoemde $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_2S$ -verbinding is de verbinding van de vuurvaste matrix Y_2O_2S (yttriumoxysulfide) gedoteerd met de activator Eu (europium), één van de zeldzame aardmetaalelementen. Aangezien fosforen geactiveerd met zeldzame aardelementen karakteristieke nauwe en scherpe lijnmissiespectra geven, trekken zij steeds meer aandacht als basismateriaal voor bij voorbeeld toepassing op het gebied van kleurentelevisiesystemen en lasers, waar behoefte bestaat aan een kleursoort van extreem hoge zuiverheid, nl. op het gebied van de "high function"-fosfor. De vuurvaste fosforen geactiveerd met organgsmetaalelementen, met inbegrip van zeldzame aardmetaalelementen, zoals bij voorbeeld europium, hebben het nadeel, dat zij geen effectieve luminescentie geven, tenzij de optimale matrices, die bestaan uit een geschikt metaalelement dat het als activator toegepaste metaalelement kan vervangen en een als de matrix toegepaste anorganische stof die het geschikt metaalelement omvat (overeenkomend met het yttriumsulfide als beschreven in de Japanse octrooipublikatie 13242/1972), zeer nauwkeurig worden gekozen. Er is tot dusver geen fundamentele kennis verzameld betreffende de samenhang tussen de activerende elementen, matrices en luminescerendementen. Nog onbevredigender is dat bij de bereiding van in de prak-

tijk aanvaardbare keramische fosforsamenstellingen, de keuze van combinaties tussen de componentelementen en de activerende elementen om de hierboven aangeduide redenen bijzonder moeilijk is en de bereiding van de samenstellingen het grote nadeel heeft, dat deze door de complicaties, die in de procedure ontstaan door de noodzaak van een aantal trappen zoals een voorbehandeling, een calcineren bij verhoogde temperaturen, een gloeiing, verschillende kringlopen van sinteren en een nabehandeling, niet voor massaproductie geschikt is. Bovendien is de bewerking voor het transparant maken een uitgebreide en ingewikkelde techniek, terwijl de inrichting en de omstandigheden van de produktie zelf tevens moeilijk effectief op grote schaal of voor grote produkten bruikbaar zijn; de produktiekosten zijn voorts bijzonder hoog. Aldus wordt een aantal nadelen ondervonden, zowel wat betreft de produktiemethode als de kwaliteit van het produkt. Wat betreft de toepassing is het onafhankelijke gebruik van keramische fosforen beperkt. Dergelijke fosforen blijken alleen geschikt te zijn voor zeer beperkte uitvoeringsvormen, omdat bijna al deze fosforen alleen kunnen functioneren in aanwezigheid van binders, zoals kunststofmaterialen. Verder is het onpraktisch de fosforen toe te passen in vloeibare toestand, opgelost in bepaalde soorten organische oplosmiddelen.

Teneinde de voornoemde verschillende nadelen te overwinnen, is een onderzoek uitgevoerd naar organische materialen, in het bijzonder fosforen van organische zeldzame aardmetaalverbindingen, zoals zeldzame aardmetaalchelaten, waarin bij voorbeeld β -diketonen als ligand zijn opgenomen [bij voorbeeld K.C. Joshi e.a. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 85 (9) 3161, (1973)]. Gevonden is dat sommige fosforen de mogelijkheid van een laseroscillatie bezitten en luminescentie met hoog rendement vertonen. De produktiemethoden zijn echter en ingewikkeld en niet bruikbaar voor massa-produktie. Voor praktisch gebruik als fosforen hebben de produkten volgens deze methoden verkregen, het grote nadeel, dat het luminescentievermogen thermisch instabiel is en wegens chemische ontleding na verloop van tijd verloren gaat.

Een andere aanpak van het probleem betreft de bestudering van systemen, waarbij organische carboxylgroepen worden toegepast. Voorbeelden van deze studies in de literatuur zijn:

- (1) V.F. Zolin et al, Zh. Prikl. Spektrosk., 17 (1) (1972)
- (2) V.F. Zolin et al, Optics and Spectroscopy, 33 (5) 509 (1972)
- (3) N.A. Kazanskaya et al, Optics and Spectroscopy, 28 (6) 619 (1970)

(4) V.L. Ermolaev et al, Optics and Spectroscopy, 28 (1) 113 (1970)

(5) "Sinha, S.P.: Z. Naturforsch, 20a, 319 (1965)"
géciteerd in Molecular Crystals, 1 37 (1966).

5 (6) H.G. Brittain, Inorganic Chemistry, 17 2726 (1978).

Zoals in deze literatuurartikelen beschreven zijn de betreffende systemen chelaat-achtige verbindingen, soortgelijk aan de voornoemde β -diketonchelaten. Deze verbindingen hebben het nadeel dat hun thermische stabiliteit slecht is en dat hun vermogen tot luminescentie bij opslag snel achteruit gaat. Vrijwel al deze verbindingen zijn in water oplosbaar. De artikelen behandelen de overdracht van energie in waterige oplossingen en het verschijnsel van luminescentie dat als gevolg van deze energie-overdracht plaatsvindt.

Fig. 1 is een grafiek die het synergistische effect weergeeft van de luminescentie-intensiteit, gemeten bij een kristallijn zeldzame aardmetaal gedoteerd zout van een organisch carbonzuur volgens de uitvinding als functie van het zeldzame aard-metaalgehalte, vergeleken met een zuiver fysisch mengsel van een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur met een kristallijn metaalzout van een organisch carbonzuur. In de grafiek stelt de kromme E_m het gedoteerde zout $[A(COO)_1]_m (L M_x^{2+})_{1-x}$ [waarin $Y=0$] voor, terwijl de kromme E_b het gemengde zout, $x[A(COO)_1]_m L - (1-x)[A(COO)_1]_m M^{2+}$, (waarin $Y=0$) voorstelt, waarin x de variabele is.

Fig. 2 is een grafiek, die de resultaten weergeeft van de meting van de luminescentie-intensiteit, van de gedoteerde zouten, $(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_x Gd_y)$ (waarin $x + y = 1$), aangegeven in de voorbeelden III-XI (kromme a in de grafiek), vergeleken met op soortgelijke wijze verkregen resultaten van de gemengde systemen $x(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu_4(C_6H_5CH=CHCOO)_3Gd$ (waarin $x + y = 1$), aangegeven in de vergelijkende voorbeelden 6-16 (kromme b in de grafiek), waarbij x de variabele is. In de grafiek stelt de stippellijn de waarden van de luminescentie-intensiteit, verkregen van $(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu$ voor.

Fig. 3 is een grafiek die de verhouding weergeeft tussen de belichtingstijd en de luminescentie-intensiteit, bepaald van $(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,4}La_{0,6})$ (kromme c in de grafiek), $(P-OCC_6H_4COO)_{1,5}(Tb_{0,7}Gd_{0,3})$ (kromme d in de grafiek), $(P-CH_3C_6H_4COO)_3(Tb_{0,6}Y_{0,4})$ (kromme e in de grafiek) en $(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu$ (kromme f in de grafiek), aangegeven in

voorbeeld L en Eu (TTA) (kromme g in de grafiek), aangegeven in het vergelijkende voorbeeld 34.

Er is een nauwkeurig onderzoek verricht naar fosforsamenstellingen van zeldzame aardmetaalzouten van organische carbonzuren, die tot dus-
5 ver als moeilijk bruikbaar voor fosforen met hoog luminescentie-rendement zijn beschouwd, met het doel een fosfor met lange levensduur te ontwikkelen, die een hoge luminescentie-intensiteit geschikt voor praktisch gebruik vertoont, een goede thermische, chemische en fysische stabiliteit heeft en waarmee massaproductie gemakkelijk uitvoerbaar is.
10 Gevonden is dat sommige kristallijne zeldzame aardezouten van specifieke organische carbonzuren en ten minste één zeldzame aarde-element een sterke capaciteit tot energie-omzetting bezitten en daardoor uitstekende fosforen kunnen opleveren.

Verder onderzoek van de genoemde fosforen heeft tot de ontdekking
15 geleid dat kristallijne zeldzame aardmetaal-gedoteerde zouten van een organisch carbonzuren, verkregen door een specifiek zeldzame aarde-element en een specifiek metaalelement te laten reageren met een organische carbonzuur, waarvan de carboxylgroep aan een specifieke organische groep, als gedefinieerd in de uitvinding is gebonden, tevens een hoog
20 luminescentierendement vertonen. Tevens bevat dankzij het gebruik van het specifieke metaalelement het kristallijne zeldzame aardmetaal-gedoteerde zout van een organisch carbonzuur een sterkere luminescentie-intensiteit dan een zuiver fysisch mengsel van een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur met een kristallijn metaalzout van een
25 organisch carbonzuur bij een identieke metaalpercentagesamenstelling (zoals bij voorbeeld voorgesteld door de algemene formule $x[A(COO)_1]_m L + (1-x)[A(COO)_1]_m M^{2+}$). Wanneer verder het gedoteerde zout een zeldzame aardmetaalgehalte binnen een bepaald gebied heeft, is de luminescentie-intensiteit, van dit gedoteerde zout, synergistisch versterkt, vergeleken
30 met de intensiteit van de fosfor, die alleen uit een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur gevormd is. De uitvinding is hierop gebaseerd.

De uitvinding heeft derhalve als hoofddoel te voorzien in nieuwe fosforen, omvattende een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een
35 organisch carbonzuur, voorgesteld door de algemene formule $[A(COO)_1]_m Z$.

De fosfor vertoont uitstekende luminescentie-eigenschappen, wanneer het aan de volgende voorwaarden voldoet.

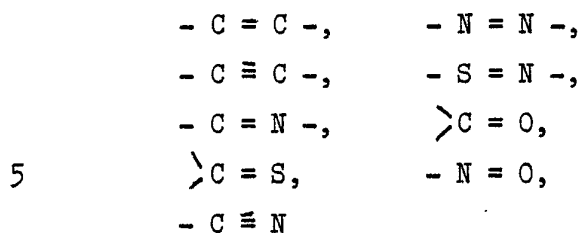
In de algemene formule als boven vermeld, betekent A een organische groep, die ten minste 3 geconjugeerde groepen bevat, die in staat zijn tot conjugatie met een carboxylgroep, $[A(COO)_1]$ betreft een carbonzuurgroep, die is afgeleid van een organisch carbonzuur $[A(COOH)_1]$, Z betekent $(LM_y^{3+} M_{1-x-4}^{2+})$, 1 betekent 1, 2 of 3, terwijl m $1/(x + y + 2)$ voorstelt, waarin L wordt gekozen uit de zeldzame aardelementen, bestaande uit cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, terbium, dysprosium, erbium, holmium, thulium en ytterbium, M^{3+} ten minste een trivalent metaalelement is, gekozen uit yttrium, lanthanum, gadolinium en lutetium, M^{2+} ten minste een divalent metaalelement is, gekozen uit calcium, strontium en batrium, x een waarde is in het gebied van $0,04 \leq x \leq 1$, zodanig, dat $[A(COO)_1]Z$ de toestand van een gedoteerd zout is, wanneer x in het gebied van $0,04 \leq x < 1$ valt en $Z = L$, wanneer $x = 1$, het organische carbonzuurzout $[A(COOH)_1]$ een α, β -onverzadigd carbonzuur, 2-thiofeencarbonzuur, 3-thiofeencarbonzuur, m-methylbenzoëzuur of p-methylbenzoëzuur is, waarin Z europium is en het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ m-methylbenzoëzuur, p-methylbenzoëzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur of picolinezuur is, wanneer Z terbium is.

De eerste hoofdvoorwaarde voor de fosfor van de uitvinding is, dat deze een zout omvat van een organisch carbonzuur, gedefinieerd door de voornoemde algemene formule, waarbij de organische groep A ten minste 3 geconjugeerde groepen dient te bevatten, die in staat zijn tot conjugatie met carboxylgroepen.

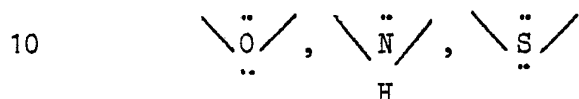
De uitdrukking "organische groep A" van de uitvinding omvat de groep van organische verbindingen die conjugeerbare groepen bevatten, zoals onderstaand aangegeven in (1)-(4), die in staat zijn tot conjugatie met 1-3 carboxylgroepen. Deze organische groep dient ten minste 3 dergelijke groepen te bevatten gekozen uit de typen (1)-(4). Indien de fosforsamenstelling 2 of minder conjugeerbare groepen in zijn geconjugeerd systeem bevat bij voorbeeld als aangeduid door de formule $CH_3-(CH=CH)_2-COOH$, is de luminescentie-intensiteit duidelijk slecht vergeleken met de samenstelling, die 3 of meer dergelijke groepen bevat. Met andere woorden wordt het effect van de uitvinding slechts verkregen, wanneer het totale aantal conjugeerbare groepen, aanwezig in de samenstelling niet kleiner is dan 3.

Deze groepen als boven vermeld worden verdeeld in de volgende vier typen (1)-(4).

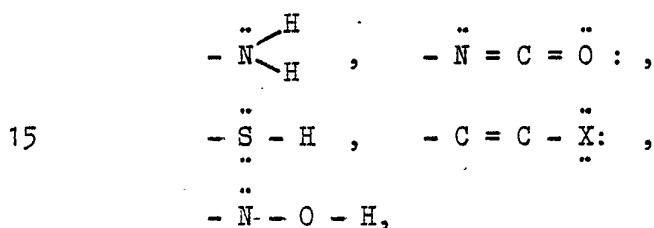
(1) De pi-conjugaatgroepen, zoals hierna aangegeven.



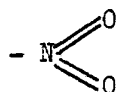
(2) Conjugaatgroepen die eenzame elektronenparen bevatten, zoals hierna aangeduid en die in staat zijn hoofdzakelijk heterocyclische ringen te vormen.



(3) De conjugaatgroepen die eenzame elektronenparen bevatten, zoals hierna aangeduid (onder voorwaarde dat X een halogeenatoom voorstelt)



(4) De groep als hierna aangegeven:



De uitdrukking "conjugaat" of "conjugeerbaar" als hierin toegepast
 20 is gebaseerd op de definitie van "conjugate system" op blz. 322 van de
 Physical and Chemical Dictionary (uitgegeven door Bunichi Tamamushi et
 al en gepubliceerd door Iwanami Shoten, 5 april 1976; derde uitgave,
 zevende druk), nl.: "de algemene term voor moleculen of vrije radicalen
 waarin resonantie van verschillende structuren zonder de locale aanwezig-
 25 heid van veelvoudige bindingen is betrokken; moleculen, die geconjugeerde
 dubbele bindingen bezitten zijn typerende voorbeelden, waarbij niet-ge-
 paarde elektronen of eenzame elektronenparen zo nu en dan in plaats van
 de dubbele bindingen deelnemen aan de resonantie". Vermeld wordt, dat
 de uitdrukking "hyperconjugatie" als kort genoemd onder dezelfde ingang
 30 en op blz. 845 van hetzelfde woordenboek, niet door de uitdrukking "ge-
 conjugeerde groep" als hierin bedoeld is omvat.

In de uitvinding is derhalve het totale aantal conjugeerbare
 groepen zodanig gedefinieerd, dat elk van de groepen, zoals in de voor-

noemde vier typen (1)-(4) aangegeven, als één groep wordt gerekend.

Wanneer de waarde van de x variabele in de voornoemde algemene formule die het kristallijne zeldzame aardmetaal-gedoteerde zout van een organisch carbonzuur definieert, binnen het gebied van $0,04 \leq x < 1$ valt, is het gewenst, dat de organische groep, voorgesteld door A, een al of niet gesubstitueerde alifatische of aromatische koolwaterstofgroep, een chinon-type rest of een heterocyclische groep is, die ten minste 1 stikstof- of zwavelatoom als hetero-atoom bevat.

In dit geval is het gewenst dat de aromatische koolwaterstofgroep een fenylgroep is.

Naar keuze kan de organische groep A worden gesubstitueerd met een substituent, die niet in staat is de conjugering te beletten, zoals bij voorbeeld een alkyl-, fenyl-, alkoxyl- of nitrogroep of een halogeen-atoom, zoals een fluor- of chlooratoom. Van de voornoemde substituenten, die in de gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep bruikbaar zijn, zijn de alkyl- en alkoxylgroepen bijzonder gewenst. Bij voorkeur is de alkylgroep een methyl- of ethylgroep en de alkoxygroep een methoxy- of ethoxylgroep.

Typerende voorbeelden van de organische carbonzuren $[A(COOH)_1]$, waarin de organische groep A een gesubstitueerde alifatische koolwaterstofgroep is, zijn: α, β -onverzadigde carbonzuren. Op te merken valt, dat deze substituenten betere resultaten geven wanneer zij zich op de m-plaats of de p-plaats in de carboxylgroep bevinden dan op de o-plaats.

Voorbeelden van de organische carbonzuren voorgesteld door de voornoemde algemene formule $[A(COOH)_1]$ omvatten alifatische carbonzuren, zoals 2,4,6-octatrieenzuur en 2,4,6,8-decatetraeenzuur, alsmede substitutieprodukten daarvan; aromatische carbonzuren, zoals m-, en p-methylbenzoëzuur, p-ethylbenzoëzuur, m-methoxybenzoëzuur, p-methoxybenzoëzuur, m-chloorbenzoëzuur, p-chloorbenzoëzuur, p-broombenzoëzuur, dichloorbenzoëzuur, p-ethoxybenzoëzuur, m-nitrobenzoëzuur, p-isopropylbenzoëzuur, p-tert-butylbenzoëzuur, 4-benzoylbenzoëzuur, 4-bifenylcarbonzuur, fenylpropionzuur, 2-chloor-6-fluorbenzoëzuur, α -broom-p-methylebenzoëzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, trimellietzuur en substitutieprodukten daarvan; polycyclische aromatische carbonzuren, zoals antraceen-9-carbonzuur en antrachinon-carbonzuur en substitutieprodukten daarvan; heterocyclische carbonzuren, zoals 2-thiofeencarbonzuur, 3-thiofeencarbonzuur, nicotinezuur, picolinezuur, indool-5-carbonzuur, pyridine-2,5-dicarbonzuur,

pyridine-3,4-dicarbonzuur, 2-fenyl-4-chinolinecarbonzuur, chinaldine-
 zuur en 5-methyl-2-thiofeencarbonzuur en substitutieprodukten daarvan;
 en α,β -onverzadigde carbonzuren, zoals 3-indoolacrylzuur, 4-imidazool-
 acrylzuur, 3-(2-thiënyl)acrylzuur, β -(3-pyridyl)acrylzuur, 2,3-bis-(p-
 5 methoxyfenyl)acrylzuur, kaneelzuur, p-methylkaneelzuur, α -methylkaneel-
 zuur, m-chloorkaneelzuur, m-broomkaneelzuur, p-chloorkaneelzuur, 3,5-
 dimethoxykaneelzuur en 3,4-dihydroxykaneelzuur; en carbonzuren, zoals
 crocetine, bixine en azafrine en substitutieprodukten daarvan. Van deze
 organische carbonzuren zijn m- en p-methylbenzoëzuur, p-ethylbenzoëzuur,
 10 m-methoxybenzoëzuur, p-methoxybenzoëzuur, p-methoxybenzoëzuur, p-iso-
 propylbenzoëzuur, fenolpropiolzuur, tereftaalzuur, isoftaalzuur, 2-thio-
 feencarbonzuur, 3-thiofeencarbonzuur, picolinezuur, kaneelzuur, 3,5-di-
 methoxykaneelzuur, p-methylkaneelzuur en β -(3-pyridyl)acrylzuur bijzon-
 der gewenst. Bijzondere voorkeur van deze organische carbonzuren hebben
 15 m- en p-methylbenzoëzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, kaneelzuur, 3,5-
 dimethoxykaneelzuur en β -(3-pyridyl)acrylzuur. Het is gewenst, dat deze
 organische carbonzuren kleurloos zijn.

Het zeldzame aarde-element L in de voornoemde algemene formule,
 die de fosforen van de uitvinding definieert, is een element, gekozen
 20 uit cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, terbium, dyspro-
 dium, holmium, erbium, thulium en ytterbium. Van deze zeldzame aarde-
 elementen zijn samarium, europium, terbium en dysprosium bijzonder ge-
 wenst. Hiervan hebben de meeste voorkeur europium en terbium.

Het metaalelement M^{3+} volgens de uitvinding bestaat uit ten minste
 25 een trivalent metaalelement, gekozen uit yttrium, lanthanum, gadolinium,
 en lutetium, bij voorkeur yttrium, lanthanum en gadolinium. Het metaal-
 element M^{2+} volgens de uitvinding is ten minste een divalent metaalele-
 ment, gekozen uit calcium, strontium en barium.

Wanneer Z in de algemene formule van het gedoteerde zout 2 compo-
 30 nenten als aangegeven omvat ($L_x M_y^{3+}$) (waarin $x + y = 1$), worden gewenste
 resultaten verkregen door europium als L te combineren met yttrium,
 lanthanum of gadolinium als M^{3+} of door terbium als L te combineren met
 yttrium, lanthanum of gadolinium als M^{3+} .

Wanneer Z in de algemene formule 2 componenten, als aangeduid
 35 door $L_x M_{1-x}^{2+}$ (waarin $y = 0$) omvat, worden gewenste resultaten verkregen
 door europium als L te combineren met calcium, strontium of barium als
 M^{2+} of door terbium als L te combineren met calcium, strontium of lanthanum

als M^{2+} .

Wanneer Z in de algemene formule 3 componenten aangeduid door $(L_x M_y^{3+})$ omvat, waarin M^{3+} een combinatie van 2 verschillende trivalente metaalelementen omvat (waarin $x + y = 1$), worden gewenste resultaten
 5 verkregen door europium als L te combineren met 2 elementen gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium als M^{3+} of door terbium als L te combineren met 2 elementen, gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium als M^{3+} .

Wanneer Z in de algemene formule 3 componenten als aangeduid door
 10 $(L_x M_{1-x}^{2+})$ omvat, waarin M^{2+} een combinatie van 2 verschillende divalente metaalelementen aanduidt (waarin $y = 0$), worden gewenste resultaten verkregen door europium als L te combineren met 2 elementen gekozen uit calcium, strontium en barium als M^{2+} of door terbium als L te combineren met 2 elementen, gekozen uit calcium, strontium of batrium als M^{2+} .

15 Wanneer Z in de algemene formule 3 componenten omvat, aangeduid door $(L_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$, worden gewenste resultaten verkregen door europium als L te combineren met een element gekozen uit calcium, strontium en barium als M^{2+} en een element gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium als M^{3+} of door terbium als L te combineren met een element, gekozen uit calcium, strontium en barium als M^{2+} en een element, gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium als M^{3+} .
 20

Het gedoteerde zout van de verbinding is het type zout, waarin, zoals blijkt uit het röntgen-poederdiffractiepatroon, een deel van het zeldzame aarde-element L vervangen door een metaalelement M^{3+} en/of een
 25 metaalelement M^{2+} , en dat geen zuiver fysisch mengsel is. Het gedoteerde zout van de uitvinding is zodanig dat de variabele x in de voornoemde algemene formule in het gebied van $0,04 \leq x < 1$ valt. Het duidelijke voordeel van het gedoteerde zout ten opzichte van het gemengde zout valt in het oog, wanneer x in het gebied van $0,04 \leq x < 1$ ligt. Wanneer x
 30 bij voorbeeld in het gebied $0 < x < 0,04$ ligt, vertoont het gedoteerde zout vrijwel geen voordeel ten opzichte van het gemengde zout, heeft verder een laag luminescentierendement en blijkt derhalve uit het oogpunt van praktisch gebruik zelfs nadelig te zijn. Het gedoteerde zout geeft alleen dan een een in de praktijk bevredigend fosforiserend materiaal, wanneer de x-variabele in het gebied $0,04 \leq x \leq 1$ valt. Een voorkeursgebied voor x is $0,15 \leq x < 1$, met de meeste voorkeur voor $0,35 \leq x < 1$.
 35

Specifieke voorbeelden van de kristallijne zeldzame aardmetaal-

- gedoteerde zouten van organische carbonzuren als boven beschreven omvatten europium of terbium-gedoteerde zouten van alkyl- of alkoxy-gesubstitueerde aromatische carbonzuren, europium- of terbium-gedoteerde zouten van zwavel- of stikstof-bevattende heterocyclische carbonzuren,
- 5 europium-gedoteerde zouten van polycyclische carbonzuren en europium-gedoteerde zouten van α,β -onverzadigde carbonzuren. Meer in het bijzonder zijn voorbeelden van gewenste gedoteerde zouten voor de doeleinden van de uitvinding: $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ m-toluaat, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ p-toluaat, $(Tb_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ m-toluaat, $(Tb_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ p-toluaat, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ p-ethylbenzotaat, $(Tb_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ p-ethylbenzotaat, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ m-methoxybenzoot, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ p-methoxybenzoot, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ tereftalaat, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ isoftalaat, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ 2-thiofeencarboxyla, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ 3-thiofeencarboxyla, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ picolina, $(Tb_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ picolina, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ cinnama,
 10 $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ 3,5-dimethoxy-cinnama, $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ p-methylcinnama en $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$ β -(3-pyridyl)acryla (waarin M^{3+} tenminste wordt gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium en M^{2+} ten minste een element is gekozen uit calcium, strontium en batrium).

Wanneer de "x"-variabele in de algemene formule, die het zout van de uitvinding definieert de waarde 1 heeft, is het organische carbonzuur voorgesteld door de formule $[A(COOH)_1]$, een α,β -onverzadigd carbonzuur, 2-thiofeencarbonzuur, 3-thiofeencarbonzuur, m- of p-methylbenzoëzuur wanneer L europium is; waarbij het voornoemde organische carbonzuur m- of p-methylbenzoëzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur of picolinezuur is,
 20 wanneer L terbium is.

Specifieke voorbeelden van α,β -onverzadigde carbonzuren zijn kaneelzuur, 3,5-dimethoxykaneelzuur, p-methylkaneelzuur, p-chloorkaneelzuur, α -methylkaneelzuur, 3,4-dihydroxykaneelzuur, m-broomkaneelzuur en β -(3-pyridyl)acrylzuur. Kaneelzuur, 3,5-dimethoxykaneelzuur en β -(3-pyridyl)acrylzuur hebben van de voornoemde verbindingen de meeste voorkeur.
 30

Van de kristallijne zeldzame aardmetaalzouten van organische carbonzuren, die in de voornoemde algemene formule voldoen aan $x = 1$, zijn bijzonder voordelig europiumcinnama, europium-3,5-dimethoxycinnama, europium- β -(3-pyridyl)acryla, europium-2-thiofeencarboxyla, europium-3-thiofeencarboxyla, europium-m-toluaat, europium-p-toluaat, terbiumiso-

ftalaat, terbiumtereftalaat, terbiumpicolinaat, terbium-m-toluaat en terbium-p-toluaat, die bijzondere luminescentierendementen geven.

De gedoteerde zouten vertonen een uitstekende luminescentie-intensiteit gelijk aan die van de kristallijne zeldzame aardmetaalzouten van organische carbonzuren als boven vermeld. Speciale aandacht verdient het feit, dat het gedoteerde zout een sterkere luminescentie-intensiteit bezit dan het zuivere fysische mengsel met hetzelfde metaalpercentage in de samenstelling, dat bestaat uit een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur en een kristallijn metaalzout van een organisch carbonzuur, voorgesteld door de algemene formule $x[A(COO)_2]_m L - (1-x)[A(COO)_2]_m M^{2+}$. Wanneer bovendien de verhouding van L tot M^{2+} van het gedoteerde zout binnen een specifiek traject valt, is de luminescentie-intensiteit van het gedoteerde zout groter dan dat van een zuiver kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur, d.w.z. dat het gedoteerde zout een duidelijk synergistisch effect vertoont. Zoals in het bijzonder geïllustreerd in fig. 1, voor het algemene geval van een zuiver fysisch mengsel, neemt de luminescentie-intensiteit lineair af bij toenemende hoeveelheid van het metaalelement M (d.w.z. verlaging van x) als getypeerd door kromme E_b in het diagram, dat de verandering van de luminescentie-intensiteit ten opzichte van de luminescentie-intensiteit ($E_x = 1$) van een zuiver kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur aangeeft. In het geval van het volgens de uitvinding verkregen gedoteerde zout, is het verrassend, dat de luminescentie-intensiteit hoger is dan dat van een zuiver fysisch mengsel in het specifieke gebied van $0,04 \leq x < 1$, als voorgesteld door kromme E_m in het diagram. Wanneer verder de waarde van x binnen een ander specifiek gebied valt, vertoont het volgens de uitvinding verkregen gedoteerde zout een aanmerkelijk synergistisch effect wat zijn luminescentie-intensiteit betreft vergeleken met de luminescentie-intensiteit van het fysisch mengsel. Zoals blijkt uit het diagram wordt voor bij voorbeeld E_m en E_b duidelijk de verhouding $E_m > E_b$ aangegeven, wanneer de metaalsamenstellingsverhouding identiek is aan $x = q$ en de verhouding $E_m > E_{x=1} > E_b$, wanneer de metaalsamenstellingsverhouding identiek is aan $x = r$.

Het effect van de uitvinding wordt alleen verkregen wanneer het kristallijne gedoteerde zout wordt verkregen door de reactie van de specifieke organische carbonzuurgroep met het zeldzame aarde-element en het

metaalelement als gedefinieerd door de uitvinding. Wanneer deze reactie wordt uitgevoerd met andere metaalelementen dan die van de groep als gedefinieerd door de uitvinding, vertoont het verkregen zout een aanmerkelijk slechtere, of zelfs in het geheel geen, luminescentie.

- 5 Ondanks het feit dat de onafhankelijke kristallijne zouten van de metaalelementen M^{3+} en M^{2+} het vermogen tot luminescentie totaal missen (behalve wanneer $M^{3+} = Gd$, is er een luminescentieniveau, maar het verschil tussen het luminescentieniveau van Gd en dat van L is bijzonder groot), vertoont het gedoteerde zout volgens de uitvinding een synergis-
- 10 tische effect, vergeleken met alleen het kristallijne zout van een zeldzame aardmetaalelement L.

- In de techniek van de vuurvaste stoffen is het bekend, dat de combinatie Sb^{3+} en Mn^{2+} in de samenstelling van $(Ca, Sb^{3+}, Mn^{2+})_5(PO_4)_3$ (F, Cl), de combinatie Yb en Nd in de samenstelling $L_{1-x-y}Nd_xYb_yZ$,
- 15 beschreven in de Japanse octrooipublikatie 100991/1979 of de combinatie Ce^{3+} en Tb^{3+} (G. Blasse en A. Bril, J. Chem. Phys; 51 (8) 3252 (1969), en onder de organische verbindingen van de zeldzame aarde-elementen de specifieke combinatie Tb^{3+} en Eu^{3+} in oplossingen, het verschijnsel van sensibilisering tussen de betrokken ionen bezitten en bijgevolg het
- 20 luminescentie-intensiteit, dat door de metaalelementen (of zeldzame aarde-elementen) in de respectieve combinaties wordt opgewekt, versterken. In elk van deze combinaties is steeds het luminescentieniveau van de respectieve beide componentelementen en het verschil van hun niveaus klein. Hoewel de metaalelementen M^{3+} en M^{2+} zelf met uitzondering van gadolinium
- 25 geen luminescentieniveaus bezitten vertoont het gedoteerde zout van de uitvinding gevormd van een dergelijk metaalelement tezamen met het zeldzame aarde-element L het specifieke boven beschreven synergistische effect. Dit is een duidelijk verrassend feit.

- De tweede voorwaarde voor de nieuwe organische zeldzame aarde-
- 30 zoutfosforen van de uitvinding is dat het zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur, voorgesteld door de voornoemde algemene formule, een kristallijn zout dient te zijn. Opgemerkt is het feit dat sommige van dergelijke zouten van organische carbonzuren een specifiek gedrag vertonen. Verder onderzoek naar dit specifieke gedrag heeft ge-
- 35 leid tot de ontdekking, dat de al dan niet aanwezigheid van dit gedrag afhangt van de al dan niet aanwezigheid van een kristallijne structuur. Met andere woorden vertonen zelfs de organische zeldzame aarde-zouten,

bereid uit dezelfde uitgangsmaterialen, geen luminescentie-eigenschappen, wanneer deze een amorse structuur hebben.

Hoewel de theorie die ten grondslag ligt aan het verschijnsel van dergelijke luminescentie-eigenschappen mog moet worden opgehelderd, blijft het feit, dat de al dan niet aanwezigheid van de luminescentie-eigenschap afhangt van een dergelijk verschil in de structuur van het zout, een opvallende ontdekking. Het is tevens interessant op te merken dat dit karakteristieke verschijnsel alleen wordt waargenomen, wanneer het zout of het gedoteerde zout van de voornoemde specifieke organische carbonzuurgroep een kristallijne structuur bezit. Het effect van de uitvinding kan slechts worden bereikt wanneer niet alleen het zout een kristallijne structuur bezit, maar tevens de organische carbonzuurgroep een organische functie bezit die ten minste 3 geconjugeerde groepen heeft die in staat zijn tot conjugatie met de carboxylgroep.

De nieuwe organische zeldzame aarde-zoutfosfor van de uitvinding bestaan uit een zout, dat voldoet aan de voorwaarde dat het luminescentieniveau E_L van het zeldzame aarde-element L van de uitvinding nagenoeg gelijk is aan of kleiner is dan de donortoestand E_D van het kristallijne zout.

De nieuwe fosfor van de uitvinding, kan wanneer $x = 1$, gemakkelijk worden bereid door het voornoemde zout van een organisch carbonzuur (zoals bij voorbeeld een alkalizout of ammoniumzout) of een zout van een zeldzame aarde-element L (zoals bij voorbeeld een wateroplosbaar of alcoholoplosbaar zout) aan een ionenuitwisselingsreactie te onderwerpen. Het gedoteerde zout, dat voldoet aan $0,04 \leq x < 1$ in de voornoemde algemene formule kan gemakkelijk worden bereid, soortgelijk aan het geval dat $x = 1$ ($Z = L$) door het zout van het carbonzuur en het zout van het zeldzame aarde-element L alsmede het zout van een metaalelement (M^{3+} en/of M^{2+}) gelijktijdig aan een ionenuitwisselingsreactie te onderwerpen. Tijdens het verloop van de ionenuitwisselingsreactie kan aan de fosfor van het organische zeldzame aarde-zout een kristallijne structuur worden gegeven door de reactie-omstandigheden in te stellen. Verder kan het reactieprodukt dat in amorse toestand aanwezig is, door een nabehandeling in een kristallijne toestand worden omgezet. De verschillende methoden, die voor dit doel beschikbaar zijn, zullen nu kort worden beschreven met betrekking tot het zout dat voldoet aan $x = 1$ ($Z = L$).

(1) Een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch

carbonzuur kan worden verkregen door het voornoemde alkalimetaalzout of ammoniumzout van het organische carbonzuur en het oplosbare zout van een zeldzame aarde-element L aan een ionenuitwisselingsreactie te onderwerpen.

- 5 In deze reactie dient de pH-waarde van het reactiesysteem te worden ingesteld in het gebied van 2-10. Met deze methode kan de fosfor, nl. het nieuwe kristallijne zeldzame aardmetaalzout van het organische carbonzuur, zeer gemakkelijk in hoge opbrengsten worden bereid vergeleken met andere methoden, wanneer de pH-waarde van het reactiesysteem
10 bij voorkeur wordt ingesteld in het gebied van 3-8, met de meeste voorkeur in het gebied van 3,5-7,5. Aldus is deze methode commercieel van belang.

- (2) Een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur kan zeer gemakkelijk en in hoge opbrengsten worden verkregen
15 door een amorf zeldzame aardmetaalzout van het organische carbonzuur, dat door de voornoemde ionenuitwisselingsreactie tussen het voornoemde alkalimetaalzout of ammoniumzout van het organische carbonzuur en het oplosbare zout van het zeldzame aarde-element L is verkregen te drogen en daarna te laten staan of te roeren in een oplossing met een pH-waarde
20 in het gebied van 1,5-8, bij voorkeur 2-7, met de meeste voorkeur 2,5-6,5.

- (3) Een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur kan worden verkregen door het amorf zeldzame aardmetaalzout van het organische carbonzuur verkregen als beschreven in (2) bij kamertemperatuur gedurende een langdurige periode te laten staan of aan een
25 thermische behandeling te onderwerpen.

- (4) Een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur kan worden bereid door het amorf zeldzame aardmetaalzout van het organische carbonzuur, verkregen als beschreven onder (2), aan ultraviolette straling te onderwerpen.

- 30 (5) Een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur kan in hoge opbrengsten worden verkregen door het amorf zeldzame aardmetaalzout van het organische carbonzuur, verkregen als beschreven onder (2), op te lossen in een oplosmiddel en volgens gebruikelijke methoden uit het oplosmiddel te laten rekristalliseren, waarbij de re-
35 kristallisatie wordt herhaald.

In elk van de voornoemde methoden kan het kristallijne zeldzame aardmetaalzout van het organische carbonzuur meer doelmatig worden ver-

kregen, wanneer de betrokken reactie geleidelijk bij een geschikt ver-
hoogde temperatuur wordt uitgevoerd. De vorming van het zout kan met
voordeel worden uitgevoerd door de pH-waarde van het reactiesysteem in
te stellen met een bufferoplossing (zoals bij voorbeeld een ammonium-
5 chloride-ammoniumoplossing). Het is tevens mogelijk een kristallijn
zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur te bereiden door
een oxyde van het zeldzame aarde-element L rechtstreeks te laten reage-
ren met het organische carbonzuur onder toevoer van warmte.

Naar keuze kan de vorming van een kristallijn zeldzame aardmetaal-
10 zout van een organisch carbonzuur ook tot stand worden gebracht door
verzeping tussen de ester van het organische carbonzuur en een hydroxyde
van het zeldzame aarde-element L onder geschikte omstandigheden te laten
plaatsvinden.

De kristallijne zeldzame aardmetaalzouten van organische carbon-
15 zuren en de gedoteerde zouten, die als boven beschreven worden verkregen,
vertonen een hoge luminescentie-intensiteit die voldoende sterk is voor
praktische toepassing. De luminescentie-intensiteit van deze zouten en
gedoteerde zouten is ongeacht of zij kristallisatiewater of niet bezitten
steeds zeer hoog. Vergeliken met de gebruikelijke chelaatverbindingen,
20 bezitten zij een verhoogde thermische, chemische en fysische stabiliteit.
Zij zijn opvallende fosforen door het feit dat zij een bijzonder sterk
verbeterde weersvastheid bezitten, waarvan het ontbreken het grote nadeel
van de chelaatverbindingen is geweest.

De nieuwe fosforen van de uitvinding bezitten tevens verschillende
25 soorten functionele eigenschappen, die hun bruikbaarheid voor praktische
toepassingen hebben vergroot, bij voorbeeld een zeer sterke luminescentie-
intensiteit een hoge mate van affiniteit voor andere chemische stoffen en
de mogelijkheid en het voordeel van uitgebreide toepassingen op het ge-
bied van fosforen met hoge effectiviteit. Verder is de uitvinding uit
30 commercieel oogpunt zeer voordelig door de eenvoudige en gemakkelijke
bereidingswijze en de uitvoerbare massaproductie.

De kristallijne zeldzame aardmetaalzouten van organische carbon-
zuren en de gedoteerde zouten verkregen volgens de uitvinding vertonen
een nauwe en scherpe lijn-luminescentie, die bijzonder karakteristiek is
35 voor zeldzame aarde-elementen. Zij zenden bij voorbeeld met hoog inten-
siteit licht uit in bijzondere kleuren, zoals rood en groen. Zij bezitten
aldus een uitgebreide bruikbaarheid op het gebied van sterk geavanceerde

kleur-harmoniserende technologieën, waarbij kleursoorten van ongewoon hoge zuiverheid worden vereist, zoals voor kleurentelevisie en voor andere toepassingen. Aangezien zij bovendien in staat zijn neodymium, een stof die bruikbaar is als lasermateriaal, op te nemen, zijn zij zeer
5 geschikte basismaterialen op het gebied van de opto-elektronica.

De nieuwe fosfor van de uitvinding kan licht uitzenden bij blootstelling aan verschillende typen excitatie- of aanslagbronnen. Blootstelling aan een elektronenbombardement induceert bij voorbeeld de kathodeluminescentie. De elektronenbundel is dezelfde excitatiebron als
10 toegepast in het kleurentelevisiesysteem. Blootstelling aan röntgen- of gammastralen veroorzaakt radioluminescentie van de fosfor. Een voorbeeld van toepassing van dit type excitatiebron wordt aangetroffen in de versterkingsfosfor voor röntgenfilms. Fotoluminescentie door blootstelling aan licht, zoals ultraviolette stralen, die dienen als excitatie-
15 bron voor verlichtingslampen, zoals fluorescerende lampen, is een ander voorbeeld.

De nieuwe stof volgens de uitvinding is tevens geschikt als fosformateriaal, verlichtingsmateriaal, fotogevoelig materiaal, weergavemateriaal, sensibiliserend materiaal, fotografisch materiaal, hologra-
20 fisch weergavemateriaal, materiaal met hoog oplossend vermogen en functioneel materiaal dat bruikbaar is voor papier- en vezelprodukten. Het is tevens bruikbaar als een luminescente stof in vaste of vloeibare vorm.

Polymeren (kunststoffen) waarin ten minste een fosfor volgens de uitvinding is opgenomen leiden tot luminescente samenstellingen met
25 hoge transparantie, in gewenste afmetingen en vormen geperste luminescente voorwerpen, flexibele luminescente voorwerpen, verfachtige luminescente samenstellingen opgelost in oplosmiddelen, bekledingsmaterialen, die bekleed zijn met de verfachtige luminescente samenstellingen, luminescente samenstellingen gemengd met pigmenten, verfstoffen, enz., lumines-
30 cente samenstellingen bekleed met de luminescente lagen alsmede luminescente papieren en vezels bekleed of geïmpregneerd met de genoemde luminescente samenstellingen. De luminescente samenstellingen die verkregen wordt door het bekleden van papier, glas en kunststofmaterialen met de fosforen van de uitvinding door middel van een geschikte kunststofbinder
35 zenden met hoog rendement gekleurd licht uit, zoals rood en groen, die voor zeldzame aardelementen karakteristiek zijn.

De uitvinding zal nu aan de hand van de volgende voorbeelden, die

8004876

niet beperkend zijn bedoeld, worden toegelicht.

De luminescentie-intensiteit als aangegeven in de voorbeelden werd als volgt bepaald. Monsters van de zeldzame aardmetaalzouten of gedoteerde zouten van een organisch carbonzuur toegepast in bepaalde voorbeelden werden gezeefd, ter afscheiding van een fractie van deeltjes met afmetingen tussen 400 en 500 mesh (ca 0,025-0,035 mm). Het poeder van de voornoemde organische zeldzame aarde-zoutfosfor als boven beschreven werd homogeen en uniform uitgespreid in een dikte van 30-40 micrometer op een niet-fluorescerende kwartsplaat (3 cm x 5 cm) met een dikte van 3 mm, waarbij de laag van het uitgespreide poeder werd gefixeerd door het te bedekken met een andere niet-fluorescerende kwartsplaat (3 cm x 5 cm) met een dikte van 3 mm. De optimale excitatiegolflengte voor het monster werd gericht op het oppervlak van de niet-fluorescente kwartsplaat en de luminescentie-intensiteit van het monster werd bepaald gebaseerd op de hierna gegeven definitie.

(Meting van het luminescentie-rendement).

In de uitvinding wordt de luminescentie-intensiteit of het rendement aangeduid als de verhouding van het aantal fotonen, uitgezonden door de gegeven fosfor, ten opzichte van het aantal door dezelfde fosfor geabsorbeerde fotonen. In het algemeen neemt deze verhouding een waarde aan in het gebied van 0-100%. Deze waarde neemt recht-evenredig toe met de graad van effectiviteit van een fosfor. De uitdrukking "luminescentie-intensiteit of rendement" toegepast in de uitvinding betreft de relatieve kwantumopbrengst van het gegeven monster ten opzichte van het standaardmonster, waarvan de absolute kwantumopbrengst bekend is, zoals vermeld in het Philips Research Report 16, 356 (1961) door A. Brill en W. Hoekstra en Philips Research Report 19, 296, (1964) door A. Brill en W. van Meur-Hoekstra.

Dit wordt als volgt gedefinieerd:

$$\text{Luminescentie-intensiteit (\%)} = \frac{\text{Relatieve kwantumopbrengst}}{\text{kwantumopbrengst}} = \left(\frac{F_x}{F_{st}} \right) \cdot Q_{st} \times \frac{1-r_{st}}{1-r_x} \quad (1)$$

waarin F: het totale oppervlak van het gecorrigeerde emissiespectrum

Q: absolute kwantumopbrengst

st: standaardmonster

x: onbekend proefmonster

r: reflectie.

De standaardmonsters, die voor de gegeven proeven werden toegepast,

werden gekozen uit de monsters van tabel A en voldeden aan de bepaalde doeleinden van de proeven.

T A B E L A

Standaardmonster	Kleur van luminescentie	Excitatiegolflengte- gebied 250-270 nm te verdelen in kwantum- opbrengst reflectie	
5 NBS 1026, CaWO_4 ; Pb	Blauw	75(%)	5(%)
NBS1028, Zn_2LiO_4 ; Mn	Groen	68	6
NBS1029, CaSiO_3 ; Pb, Mn	Rood	68	11

De voor de meting toegepaste monsters waren steeds in poedervorm met een deeltjesdiameter van 400-500 mesh (ca 0,025-0,035 mm). Bij het
10 meten van de luminescentie-intensiteit volgens de uitvinding werd de herabsorptie van de luminescentie door de monsters als verwaarloosbaar beschouwd, met betrekking tot zowel de proefmonsters, als de standaardmonsters.

De waarden van de kwantumopbrengsten en reflecties van de stan-
15 daardmonsters, aangeduid in tabel B, werden toegepast. Wat betreft de excitatiegolflengte werd de golflengte van 254 nm toegepast voor de standaardmonsters en variëren de voor de proefmonsters gekozen maximum-golflengten. De meting werd uitgevoerd met een zelf-gecorrigeerde registrerende absolute spectrofluorofotometer (model RF-502, Shimazu) met een
20 Xeonolamp als lichtbron.

Gedurende de meting werd de meetsectie van het instrument onder een atmosfeer van stikstofgas of argongas gehouden op een temperatuur van 25°C. De spleetbreedte en alle andere proefomstandigheden waren voor zowel de standaardmonsters als de proefmonsters dezelfde.

25 De reflecties van de proefmonsters werden bepaald met de Perkin Elmer 13 U dubbele bundel-zelfregistrerende spectrofluorofotometer voorzien van een diffusie reflectiebevestiging. Met magnesiumoxyde als standaardmonster werden de reflecties van de proefmonsters gemeten volgens de dubbele bundelmethode en toegepast op formule 1.

30 Voorbeeld I

Volgens de hierna aangeduide verschillende methoden A-D werd kristallijn europiumcinnamaat bereid.

A) in 300 ml gezuiverd water werd 1,64 g natriumhydroxyde opgelost. In de verkregen waterige oplossing werd 6,06 g kaneelzuur (zuiverheid
35 99,9%, conjugaatgetal 4) grondig opgelost onder roeren en een waterige

natriumcinnamaatoplossing bereid. De pH-waarde van deze waterige oplossing werd met een 0,1N natriumhydroxyde-waterige oplossing ingesteld op 11,0. Daarna werd een waterige europiumchloride-oplossing, die van tevoren was verkregen, door grondig 5,0 g europiumchloride ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,99%) in 100 ml zuiver water op te lossen geleidelijk onder roeren aan de voor genoemde waterige natriumcinnamaatoplossing bij kamertemperatuur toegevoegd. Als gevolg werd een wit zout van europiumcinnamaat $[(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CH}-\text{CHCOO}_3]\text{Eu}$ verkregen in de vorm van een neerslag. Aansluitend werd de reactie-oplossing op een pH van 5,0 ingesteld met 0,1N waterstofchloride en daarna grondig geroerd. Het aldus geproduceerde europiumcinnamaat werd afgescheiden door middel van een glasfilter, grondig gewassen met 500 ml gezuiverd water en in vacuüm bij 80°C - 100°C gedurende 20-40 uur gedroogd.

Het aldus verkregen europiumcinnamaat bezat de maximale excitatiegolflengte bij ongeveer 335 nm, toonde de rode luminescentie die karakteristiek is voor europium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm, met een luminescentie-intensiteit van 82%.

Bij meting van het infraroodspectrum van het europiumcinnamaat met een infraroodspectrumspectrometer, model 295, Hitachi, toonde deze de volgende pieken.

3060 cm^{-1} (w), 2930 cm^{-1} (w), 1640 cm^{-1} (s), 1580 cm^{-1} (w)
1500 cm^{-1} (vs), 1450 cm^{-1} (s), 1400 cm^{-1} (vs), 1330 cm^{-1} (w)
1295 cm^{-1} (m), 1244 cm^{-1} (s), 1205 cm^{-1} (w), 1080 cm^{-1} (w)
985 cm^{-1} (s), 930 cm^{-1} (w), 880 cm^{-1} (m), 855 cm^{-1} (w)
780 cm^{-1} (s), 740 cm^{-1} (s), 730 cm^{-1} (m)

Opmerking:

d = zwak,

m = matig,

s = sterk,

vs = zeer sterk,

sh = schouder.

Bij onderzoek van het europiumcinnamaat met een röntgendiffractiemeter op het röntgendiffractiepoederspectrum, Rotaflex van Rigakudenki, toonde het spectrum een kristallijn diffractiepatroon. De hoofd d-afstand wordt weergegeven in tabel D.

Bij meting van het europiumcinnamaat met een DOC-meter, model 2 van Perkin Elmer, toonde deze endotherme pieken bij $556,5^\circ\text{K}$ en 577°K .

B) In 100 ml gezuiverd water werd 5 g europiumchloride ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,99%) grondig opgelost. Door de pH-waarde van de verkregen waterige oplossing met een waterige 0,1N waterstofchloride op 1,2 in te stellen, werd een waterige europiumchloride-oplossing bereid. Daarna
5 werd een waterige natriumcinnamaatoplossing, van tevoren verkregen door 1,64 g natriumhydroxyde in 300 ml gezuiverd water op te lossen en daarna 6,06 g kaneelzuur (zuiverheid 99,9%, conjugaatgetal 4) grondig in de verkregen oplossing op te lossen, geleidelijk onder voortgezet roeren toegevoegd aan de voornoemde waterige europiumchloride-oplossing. Er werd
10 een wit europiumcinnamaatzout gevormd als neerslag. Daarna werd de reactie-oplossing ingesteld op een pH van 6,5 met een 0,1N waterige natriumhydroxyde-oplossing, die onder grondig roeren werd toegevoegd. Het aldus gevormde europiumcinnamaat werd door filtratie afgescheiden, grondig gewassen met 500 ml gezuiverd water en daarna in vacuum bij $80-100^\circ\text{C}$ ge-
15 durende 20-24 uur gedroogd. Het aldus verkregen europiumcinnamaat gaf bij meting van het IR-spectrum, röntgenpoederdiffractiespectrum en de DSC endotherme pieken, dezelfde resultaten als het europiumcinnamaat, verkregen volgens methode (A). Het toonde tevens de sterke rode luminescentie, die karakteristiek is voor europium en het bleek dezelfde maximale
20 excitatiegolflengte en de luminescentie-intensiteit te bezitten als het europiumcinnamaat, verkregen volgens methode (A).

C) Een waterige natriumcinnamaatoplossing werd verkregen door 1,64 g natriumhydroxyde op te lossen in 300 ml gezuiverd water en daarna aan de verkregen waterige oplossing 6,06 g kaneelzuur (zuiverheid 99,9%,
25 conjugaatgetal 4) onder roeren toe te voegen. Deze waterige oplossing werd ingesteld op een pH van 11,0 met een waterige 0,1N natriumhydroxyde-oplossing. Daarna werd een waterige europiumchloride-oplossing, die van tevoren was verkregen door 5,0 g europiumchloride ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,99%) op te lossen in 100 ml gezuiverd water, geleidelijk onder
30 roeren aan de voornoemde natriumcinnamaatoplossing bij kamertemperatuur toegevoegd, waarbij aansluitend een wit reactieproduct werd neergeslagen. Op dit tijdstip had de reactie-oplossing een pH-waarde van 10,2. Daarna werd het neergeslagen product door filtratie afgescheiden, grondig gewassen met 500 ml gezuiverd water en in vacuum bij $80-100^\circ\text{C}$ gedurende
35 20-40 uur gedroogd.

Het aldus verkregen product liet men in een kamer met constante temperatuur van $20-35^\circ\text{C}$ gedurende 150-180 dagen staan. Het daarbij ge-

8004876

5 vormde kristallijne europiumcinnamaat gaf, bij meting van het infraroodspectrum, röntgendiffractiepoederpatroon en DSC endotherme pieken, dezelfde resultaten als het kristallijne europiumcinnamaat verkregen volgens de methode (A). Het toonde zeer sterk de rode luminescentie die karakteristiek is voor europium en had dezelfde maximale excitatiegolflengte en luminescentie-intensiteit als het europiumcinnamaat verkregen volgens methode (A).

10 D) Het neergeslagen produkt, verkregen volgens methode (C) werd onder vacuum gedurende 20-24 uur bij 80-100°C gedroogd, daarna toegevoegd aan 500 ml gezuiverd water en onder roeren ingesteld op pH 5 met een 0,1N-waterstofchloride-oplossing, daarna gedurende 2-3 uur voortgezet geroerd, door filtratie afgescheiden en grondig gewassen met 800 ml gezuiverd water. Het volgens de boven beschreven kristallisatieprocedure verkregen europiumcinnamaat, gaf bij meting van het infraroodspectrum, 15 het röntgenpoederdiffractiepatroon en DSC endotherme pieken dezelfde resultaten als het kristallijne europiumcinnamaat verkregen volgens methode (A). Het toonde de rode luminescentie die karakteristiek is voor europium en het had tevens dezelfde maximale excitatiegolflengte en luminescentie-intensiteit als het europiumcinnamaat, verkregen volgens 20 methode (A).

Voorbeelden II-V en vergelijkende voorbeelden 1-2

In 300 ml gezuiverd water werd 1,64 g natriumhydroxyde opgelost. In de verkregen waterige oplossing werd 6,06 g kaneelzuur (zuiverheid 99,9%, conjugaatgetal 4) grondig onder roeren opgelost en werd een waterige natriumcinnamaatoplossing gevormd. Aan deze waterige oplossing werd 25 een waterige europiumchloride-oplossing, die van tevoren was verkregen door 5,0 g europiumchloride ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,99%) in 100 ml gezuiverd water op te lossen, bij kamertemperatuur geleidelijk onder roeren toegevoegd. Gedurende de reactie werd de pH-waarde van de reactieoplossing op een variërende waarde als aangeduid in tabel B ingesteld. 30 Daarna werd de oplossing voortgezet grondig geroerd en gefiltreerd. Het afgescheiden reactieprodukt werd grondig gewassen met 500 ml gezuiverd water en in vacuum bij 80-100°C gedurende 20-40 uur gedroogd. Aldus werden de produkten aangegeven in tabel B verkregen.

35 Van de produkten, die onmiddellijk na de vacuümdroging waren verkregen, werd de luminescentie-intensiteit gemeten. De resultaten worden in tabel B aangegeven,

T A B E L B

		Luminescentie-intensiteit	
		pH	(%)
	Vergelijkingsvoorbeeld 1	1,5	0 Opm. 1)
	Voorbeeld II	2,8	8,5
	Voorbeeld III	4,5	82
5	Voorbeeld IV	7,0	82
	Voorbeeld V	9,0	7,0
	Vergelijkingsvoorbeeld 2	10,2	0,05

Opmerking (1).

Er werd geen europiumcinnamaat gevormd.

10 Voorbeeld VI en vergelijkend voorbeeld 3

De produkten van europiumcinnamaat, verkregen in voorbeeld IV en vergelijkend voorbeeld 2, werden gemeten wat het röntgenpoederdiffractiepatroon en de DSC betreft door de procedure van voorbeeld I (A) te volgen. De resultaten worden in tabel C aangegeven.

15 T A B E L C

		Europium cinnamaat toegepast	α -afstand $d(\text{\AA})$	I/I_0	DSC (°K)
20	Voorbeeld VI Voorbeeld IV		11,407	100	
			6,600	45	556,5 577
			5,691	40	(beide van endo- therme piek)
			4,495	17	
			4,305	30	
			3,151	12	
			2,622	12	
25			2,144	10	
			2,038	15	
		Vergelij- kingsvoor- beeld 3	Vergelijkings- voorbeeld 2	Geen dif- fractie piek tussen $d = 1,542 - d = 17,673$ ($\text{\AA}$) (amorfe struc- tuur)	Geen piek ver- scheen tot aan 723°K

Voorbeeld VII

Een waterige natriumcinnamaatoplossing werd verkregen door 1,638 g natriumhydroxyde op te lossen in 300 ml gezuiverd water en daarna

8004876

- 6,065 g kaneelzuur (conjugaatgetal = 4) grondig onder roeren op te lossen in de verkregen waterige oplossing. Deze waterige oplossing werd ingesteld op een pH van 11,0 met een 0,1N waterige natriumhydroxyde-oplossing. Daarna werd een gemengde waterige oplossing van europiumchloride-
5 lanthanumchloride verkregen door grondig 2,0 g europiumchloride ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%) en 2,893 lanthanumchloride ($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%) in 100 ml gezuiverd water op te lossen onder roeren bij kamertemperatuur aan de voor genoemde waterige natriumcinnamaatoplossing toegevoegd. Er werd daarbij een wit gedoteerd zout verkregen in
10 de vorm van een neerslag. De reactie-oplossing werd ingesteld op pH 5,0 met 0,1N waterstofchloride en daarna grondig geroerd. Het gedoteerde zout van kaneelzuur $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3(\text{Eu}_{0,4}\text{La}_{0,6})]$ werd afgescheiden door middel van een glasfilter, grondig gewassen met 500 ml gezuiverd water en daarna in vacuüm bij $80-100^\circ\text{C}$ gedurende 20-40 uur gedroogd.
- 15 Het aldus verkregen gedoteerde zout toonde een sterke rode luminescentie, die karakteristiek is voor europium, bij de hoofdluminescentiegolflengte van ongeveer 615 nm, met een luminescentie-intensiteit van 86%.

Bij meting van het röntgenpoederdiffractiepatroon van het gedoteerde zout werd een kristallijn diffractiepatroon aangetoond. De d-afstand was als aangegeven in tabel D.

Vergelijkend voorbeeld 4

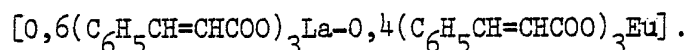
- Een waterige natriumcinnamaatoplossing werd verkregen door 1,698 g natriumhydroxyde op te lossen in 300 ml gezuiverd water en daarna 6,289 g
25 kaneelzuur (conjugaatgetal = 4) onder roeren grondig op te lossen in de verkregen waterige oplossing. Deze waterige oplossing werd ingesteld op een pH van 11,0 met een 0,1N waterige natriumhydroxyde-oplossing. Daarna werd een waterige lanthanumchloride-oplossing, verkregen door 5,0 g lanthanumchloride ($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%) grondig op te lossen in
30 100 ml gezuiverd water, onder roeren bij kamertemperatuur toegevoegd aan de genoemde waterige natriumcinnamaatoplossing. Er werd daarna een wit lanthanumcinnamaat $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{La}]$ verkregen in de vorm van een neerslag. De reactie-oplossing werd ingesteld op een pH van 5,0 met 0,1N waterstofchloride en grondig geroerd. Het aldus verkregen lanthanum-
35 cinnamaat werd door een glasfilter afgescheiden, grondig gewassen met 500 ml gezuiverd water en daarna gedurende 20-24 uur in vacuüm gedroogd bij $80-100^\circ\text{C}$. Bij blootstelling van het verkregen lanthanumcinnamaat

aan licht van 240-400 nm als boven beschreven, werd geen luminescentie waargenomen.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon van het zout, toonde dit een kristallijn diffractiepatroon. De d-afstand was als weergegeven in tabel D.

Vergelijkend voorbeeld 5

Europiumcinnamaat $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu]$ werd verkregen volgens de procedure van vergelijkend voorbeeld 4, met uitzondering, dat de hoeveelheid natriumhydroxyde werd gewijzigd van 1,698 in 1,132 g, de hoeveelheid kaneelzuur werd gewijzigd van 6,289 g in 4,193 g, terwijl 5,0 g lanthanumchloride werd vervangen door 3,456 g europiumchloride $(EuCl_3 \cdot 6H_2O; \text{zuiverheid } 99,9\%)$. Daarna werd de totale hoeveelheid lanthanumcinnamaat, verkregen als beschreven in vergelijkend voorbeeld 4 en de totale hoeveelheid europiumcinnamaat als boven beschreven, gebracht in een agaatvijzel en grondig gemengd tot een homogeen mengsel was verkregen. Er werd aldus een fysisch mengsel van 0,6 lanthanumcinnamaat en 0,4 europiumcinnamaat verkregen;



Dit mengsel toonde de rode luminescentie die karakteristiek is voor europium bij ongeveer 615 nm en het had een luminescentie-intensiteit van 30%.

Bij meting van het röntgenpoederdiffractiepatroon van het mengsel toonde dit een kristallijn diffractiepatroon veroorzaakt door de componentzouten. De d-afstand was als weergegeven in tabel D.

25

T A B E L D

	Lanthanumcinnamaat		Gedoteerd zout		Gemengd zout		Europiumcinnamaat	
	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
5	11,481	(100)	11,436	(100)	11,407	(100)	11,407	(100)
	6,583	(37)	6,578	(48)	6,583	(36)	6,598	(40)
	5,698	(31)	5,695	(41)	5,691	(31)	5,691	(35)
	4,529	(12)	4,495	(17)	4,520	(13)	4,495	(15)
					4,488	(9)		
10	4,301	(25)	4,297	(33)	4,299	(26)	4,305	(30)
	3,939	(7)			3,934	(4)		
			3,917	(10)				
					3,903	(6)	3,897	(7)
	3,795	(4)	3,786	(6)	3,786	(5)	3,784	(5)
15	3,712	(4)			3,708	(2)		
			3,648	(3)				
					3,610	(4)	3,609	(4)
	3,284	(6)	3,278	(6)	3,278	(2)	3,278	(5)
	3,153	(9)	3,148	(10)	3,153	(8)	3,151	(10)

20 Voorbeeld VIII

Een gedoteerd zout van kaneelzuur, $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,5}Y_{0,5})]$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld I te herhalen, met uitzondering, dat de hoeveelheid europiumchloride werd gewijzigd van 2,0 in 2,5 g en 2,893 g lanthanumchloride werd vervangen door 2,07 g yttriumchloride ($YCl_3 \cdot 6H_2O$; zuiverheid 99,9%).

Het aldus verkregen gedoteerde zout vertoonde de rode luminescentie die karakteristiek is voor europium bij ongeveer 616 nm en met een luminescentie-intensiteit van 93%.

Bij meting van het röntgenpoederdiffractiepatroon toonde dit gedoteerde zout een kristallijn diffractiepatroon. De d-afstand was als hierna aangegeven.

	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
	11,481	100	3,909	10
	6,607	40	3,798	3
	5,717	29	3,610	7
5	4,479	21	3,283	3
	4,309	21	3,156	7

Vergelijkend voorbeeld 6

Yttriumcinnamaat $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Y]$, werd verkregen door de procedure van vergelijkend voorbeeld 4 te volgen, met uitzondering dat 10 5,0 g lanthanumchloride werd vervangen door 4,292 g yttriumchloride ($YCl_3 \cdot 6H_2O$; zuiverheid 99,95).

Bij blootstelling van het aldus verkregen yttriumcinnamaat aan licht van 240-400 nm, werd in het geheel geen luminescentie van yttrium waargenomen.

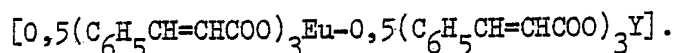
15 Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon vertoonde het zout een kristallijn diffractiepatroon. De d-afstand was als hierna aangegeven.

	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
	13,060	100	4,461	41
20	11,586	77	4,336	4
	9,007	37	3,958	36
	8,393	40	3,888	11
	6,530	80	3,782	8
	5,776	17	3,677	17
25	5,512	18	3,278	10
	5,152	12	3,132	10
	4,671	21		

Vergelijkend voorbeeld 7

Europiumcinnamaat $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu]$ werd verkregen door de procedure van vergelijkend voorbeeld 4 te volgen, met uitzondering dat 30 5,0 g lanthanumchloride werd vervangen door 5,185 g europiumchloride ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$; zuiverheid 99,9%). Daarna werd de totale hoeveelheid yttriumcinnamaat $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Y]$, verkregen als beschreven in vergelijkend voorbeeld 6 en de totale hoeveelheid europiumcinnamaat als boven beschreven, 35 aangebracht in een agaatvijzel en grondig gemengd tot een homogeen mengsel was verkregen. Aldus werd een fysisch mengsel van 0,5 europium-

cinnamaat en 0,5 yttriumcinnamaat verkregen;



Het aldus verkregen mengsel vertoonde de rode luminescentie die karakteristiek is voor europium bij ongeveer 615 nm en het had een luminescentie-intensiteit van 38%.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon toonde het mengsel een kristallijn diffractiepatroon, veroorzaakt door de componentzouten. De d-afstand was als hierna aangegeven.

	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
10	13,192	12	4,466	28
	11,436	100	4,291	24
	9,007	5	3,986	4
	8,409	5	3,900	13
	6,568	27	3,787	5
15	5,687	33	3,610	12
	5,512	4	3,278	7
	5,155	2	3,150	12
	4,671	4		

Voorbeelden IX-XVII en vergelijkend voorbeeld 8

20

T A B E L E

Voorbeeld	Proef nr.	Europiumchloride	Gadoliniumchloride
IX	1	4,25 g	0,761 g
X	2	3,5 g	1,522 g
XI	3	3,0 g	2,029 g
25 XII	4	2,5 g	2,536 g
XIII	5	2,0 g	3,043 g
XIV	6	1,5 g	3,551 g
XV	7	1,0 g	4,058 g
XVI	8	0,5 g	4,565 g
30 XVII	9	0,3 g	4,768 g
Vergelings- voorbeeld 8	10	0,15 g	4,920 g

De verschillende hoeveelheden europiumchloride en gadoliniumchloride (beide in de vorm van het hexahydraat en met een zuiverheid van 99,9%) als aangegeven in proeven nrs. 1-10, werden elk grondig opgelost in 100 ml gezuiverd water, waarbij gemengde waterige oplossingen werden

8004876

verkregen die overeenkomstig in proeven nrs. 1-10 worden aangeduid.
 De variërende gemengde waterige oplossingen nrs. 1-10, als boven vermeld,
 liet men elk volgens de procedure van voorbeeld VII reageren met een
 waterige natriumcinnamaatoplossing, verkregen door 1,638 g natriumhydro-
 5 xyde op telossen in 300 ml gezuiverd water en aansluitend de verkregen
 waterige oplossing te behandelen met 6,065 g kaneelzuur (conjugaatge-
 tal = 4) onder het getrouw volgen van de procedure van voorbeeld VII.
 Aldus werden de gedoteerde zouten, aangegeven in tabel F, verkregen.
 De gedoteerde zouten toonden steeds de rode luminescentie bij de hoofd-
 10 emissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteiten
 die voor de gedoteerde zouten werden gevonden worden tevens in tabel F
 weergegeven. De samenhang met samenstelling X wordt aangegeven door krom-
 me a in de grafiek van fig. 2.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon toonden de ge-
 15 doteerde zouten een kristallijn diffractiepatroon.

T A B E L F

Voorbeeld	Gedoteerd zout	Luminescentie-inten- siteit
IX	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,85}Gd_{0,15})$	93,2%
X	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,70}Gd_{0,30})$	97,6%
20 XI	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,60}Gd_{0,40})$	93,2%
XII	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,50}Gd_{0,50})$	94,0%
XIII	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,40}Gd_{0,60})$	84,5%
XIV	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,30}Gd_{0,70})$	76,8%
XV	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,20}Gd_{0,80})$	49,5%
25 XVI	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,10}Gd_{0,90})$	23,0%
XVII	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,06}Gd_{0,94})$	8,2%
Vergelij- kingsvoor- beeld 8	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,03}Gd_{0,97})$	2,5%

Vergelijkende voorbeelden 9-18:

T A B E L G

Vergelijkings- voorbeeld		Proef nr.	Met europiumchloride		Met gadoliniumchloride	
			kaneel- zuur	NaOH	Kaneel- zuur	NaOH
5	9	1	5,155 g	1,392 g	0,910 g	0,246 g
	10	2	4,246 g	1,146 g	1,820 g	0,491 g
	11	3	3,639 g	0,983 g	2,426 g	0,655 g
	12	4	3,033 g	0,819 g	3,033 g	0,819 g
	13	5	2,426 g	0,655 g	3,639 g	0,983 g
10	14	6	1,820 g	0,491 g	4,246 g	1,146 g
	15	7	1,213 g	0,328 g	4,852 g	1,310 g
	16	8	0,607 g	0,164 g	5,459 g	1,474 g
	17	9	0,364 g	0,098 g	5,701 g	1,539 g
	18	10	0,182 g	0,049 g	5,883 g	1,588 g
15	Voorbeeld I-(A)		0,065 g	1,638 g	0 g	0 g

Waterige natriumcinnamaatoplossingen werden verkregen door verschillende hoeveelheden kaneelzuur en natriumhydroxyde, aangeduid voor proeven 1-10 in tabel G, te behandelen volgens de procedure van voorbeeld I. Daarna werden volgens de procedure van vergelijkend voorbeeld 4 deze natriumcinnamaatoplossingen behandeld met resp. waterige europiumchlorideoplossingen en waterige gadoliniumchloride-oplossingen bereid door variërende hoeveelheden van deze chloriden, als aangeduid in de proeven 1-10 in tabel E, op te lossen in 50 ml gezuiverd water. Men verkreeg aldus resp. europiumcinnamaten $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu]$ en gadoliniumcinnamaten $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Gd]$. De als boven beschreven verkregen 10 groepen europiumcinnamaat en gadoliniumcinnamaat werden elk in een agaatsijzel gebracht en grondig gemengd tot een homogeen mengsel was verkregen. Aldus werden de fysische mengsels als aangegeven in tabel H verkregen. Deze gemengde zouten toonden steeds de rode luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteiten voor deze mengsels worden tevens in tabel H aangegeven. De samenhang met de samenstelling x wordt weergegeven door kromme b in de grafiek van fig. 2.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon bleken de zouten kristallijne diffractiepatroons te vertonen veroorzaakt door de componentzouten.

8004876

T A B E L H

Verge- lijks- voorbeeld nr.		Gemengd zout	Lumines- centie-inten- siteit
5	9	$0,85(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,15(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	64,3%
	10	$0,70(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,30(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	55%
	11	$0,60(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,40(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	40,5%
	12	$0,50(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,50(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	33%
10	13	$0,40(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,60(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	29,5%
	14	$0,30(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,70(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	21,5%
	15	$0,20(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,80(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	14,2%
	16	$0,10(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,90(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	8%
	17	$0,06(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,94(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	4%
15	18	$0,03(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}-0,97(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Gd}$	2%
Voor- beeld I-(A)		$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}$	82%

Voorbeeld XVIII

- 20 Een waterige natriumcinnamaatoplossing werd verkregen door 1,638 g natriumhydroxyde op te lossen in 300 ml gezuiverd water en aansluitend 6,065 g kaneelzuur (conjugaatgetal = 4) in de verkregen oplossing in te roeren tot het grondig was opgelost. Deze waterige oplossing werd op pH 11,0 ingesteld met een 0,1N waterige natriumhydroxyde-oplossing. Daar-
- 25 na werd een gemengde waterige oplossing van europiumchloride-lanthanumchloride-yttriumchloride, verkregen door grondige menging van 3,0 g europiumchloride ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,95), 1,447 g lanthanumchloride ($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%) en 0,414 g yttriumchloride ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%) in 100 ml gezuiverd water geleidelijk bij kamertempera-
- 30 tuur onder roeren toe te voegen aan de voornoemde waterige natriumcinnamaatoplossing. Er werd aldus een wit gedoteerd zout in de vorm van een neerslag verkregen. Het reactiemengsel werd op pH 5,0 ingesteld met een 0,1N waterstofchloride-oplossing en daarna flink geroerd. Het verkregen gedoteerde zout van kaneelzuur $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3(\text{Eu}_{0,6}\text{La}_{0,3}\text{Y}_{0,1})]$ werd
- 35 door middel van een glasfilter afgescheiden, grondig gewassen met 500 ml gezuiverd water en daarna in vacuum bij 80-100°C gedurende 20-24 uur gedroogd.

8004876

Het aldus verkregen gedoteerde zout toonde de sterke rode luminescentie, die karakteristiek is voor europium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteit was 91%.

5 Bij meting van het röntgenpoederdiffractiepatroon toonde het gedoteerde zout een kristallijn diffractiepatroon.

Voorbeeld XIX

Een gedoteerd zout van kaneelzuur $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,7}Y_{0,3})]$ werd verkregen volgens de procedure van voorbeeld VII, met uitzondering, dat de hoeveelheid europiumchloride van 2,0 in 3,5 g werd gewijzigd en
10 2,893 g lanthanumchloride werd vervangen door 1,242 g yttriumchloride ($YCl_3 \cdot 6H_2O$; zuiverheid 99,9%).

Het verkregen gedoteerde zout toonde een sterke rode luminescentie, karakteristiek voor europium bij de golflengte van ongeveer 615 nm. Het luminescentierendement was 92%.

15 Bij meting van het röntgenpoederdiffractiepatroon toonde het gedoteerde zout een kristallijn diffractiepatroon.

Voorbeelden XX-XXIII en vergelijkend voorbeeld 19

T A B E L J

20	Voorbeeld	Proef	Europiumchloride	Lanthanumchloride
	nr.	nr.		
	XX	1	2,5 g	2,411 g
	XXI	2	1,75 g	3,134 g
	XXII	3	0,75 g	4,099 g
	XXIII	4	0,2 g	4,629 g
25	Vergelijkings- voorbeeld 19	5	0,1 g	4,726 g

Gemengde waterige oplossingen, proeven nrs. 1-5, aangeduid in tabel J, werden verkregen door verschillende hoeveelheden europiumchloride en lanthanumchloride (steeds hexahydraten; zuiverheid 99,9%) als
30 aangeduid in dezelfde tabel elk resp. in 100 ml gezuiverd water op te lossen. De gemengde waterige oplossingen, nrs. 1-5, als boven aangeduid, werden elk volgens de procedure van voorbeeld VII, in reactie gebracht met een waterige natriumcinnamatooplossing, verkregen door 1,638 g natriumhydroxyde op te lossen in 300 ml gezuiverd water en aansluitend de
35 verkregen waterige oplossing te behandelen met 6,065 g kaneelzuur (conjugaatgetal = 4) door getrouw de procedure van voorbeeld VII te volgen. Aldus werden de gedoteerde zouten als aangeduid in tabel K verkre-

gen. De gedoteerde zouten toonden steeds de rode luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteiten voor de gedoteerde zouten worden tevens in tabel K aangegeven. Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon toonden de zouten een kristallijn diffractiepatroon.

5

T A B E L K

Voorbeeld	Gedoteerd zout	Luminescentie-intensiteit
XX	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,5}La_{0,5})$	91,5%
XXI	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,35}La_{0,65})$	83,0%
10 XXII	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,15}La_{0,85})$	32,3%
XXIII	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,04}La_{0,96})$	5,8%
Vergelij- kings- voor- beeld 19	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,02}La_{0,98})$	1,5%

15 Voorbeeld XXIV

Een gedoteerd zout van p-methylbenzoëzuur $[(p-CH_3C_6H_5COO)_3-(Eu_{0,4}La_{0,6})]$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld VII te volgen, met uitzondering dat 6,065 g kaneelzuur werd vervangen door 5,573 g p-methylbenzoëzuur (conjugaatgetal = 3). Het gedoteerde zout toonde een

20 sterke rode luminescentie-karakteristiek voor europium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentieintensiteit was 39%.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon toonde het gedoteerde zout een kristallijn diffractiepatroon.

Voorbeeld XXV

25 Europium-p-toluaat $[(p-CH_3C_6H_4COOH)_3Eu]$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld I-(A) te volgen met uitzondering, dat 6,06 g kaneelzuur werd vervangen door 5,57 g p-methylbenzoëzuur (conjugaatgetal = 3; zuiverheid 99,9%).

Het aldus verkregen europium-p-toluaat toonde een maximale excitatiegolflengte bij ongeveer 312 nm. Het toonde sterk de rode luminescentie die karakteristiek is voor europium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteit was 36%. Het toonde

30 de volgende pieken in het infraroodspectrum.

3040 $\text{cm}^{-1}(\text{w})$, 2930 $\text{cm}^{-1}(\text{w})$, 1610 $\text{cm}^{-1}(\text{m})$, 1590 $\text{cm}^{-1}(\text{m})$
 1520 $\text{cm}^{-1}(\text{s})$, 1410 $\text{cm}^{-1}(\text{vs})$, 1390 $\text{cm}^{-1}(\text{sh})$, 1295 $\text{cm}^{-1}(\text{w})$
 1180 $\text{cm}^{-1}(\text{m})$, 1140 $\text{cm}^{-1}(\text{m})$, 1020 $\text{cm}^{-1}(\text{w})$, 860 $\text{cm}^{-1}(\text{m})$
 790 $\text{cm}^{-1}(\text{m})$, 760 $\text{cm}^{-1}(\text{s})$

- 5 Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon toonde het europium-p-toluaat een kristallijn diffractiepatroon. De d-afstand was als volgt.

	$d(\text{\AA})$	I/I_0
	11,946	95
10	11,632	100
	6,758	16
	5,945	18
	5,791	30
	4,439	16

- 15 Bij meting van de DSC van het zout, toonde dit een endotherme piek bij 545°K.

Voorbeeld XXVI

Een gedoteerd zout van m-methylbenzoëzuur, $[(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3^- (\text{Eu}_{0,6}\text{Y}_{0,4})]$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld VII te volgen, met uitzondering dat 6,065 g kaneelzuur werd vervangen door 5,573 g m-methylbenzoëzuur (conjugaatgetal = 3), de hoeveelheid europiumchloride werd gewijzigd van 2,0 in 3,0 g en 2,893 g lanthanumchloride werd vervangen door 1,656 g yttriumchloride ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%). Het verkregen gedoteerde zout toonde de sterke rode luminescentie die karakteristiek is voor europium bij de hoofdgolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteit was 40,5%.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon toonde het gedoteerde zout een kristallijn diffractiepatroon.

Voorbeeld XXVII

30 Europium-m-toluaat, $[(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Eu}]$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld XXV te volgen, met uitzondering dat p-methylbenzoëzuur werd vervangen door m-methylbenzoëzuur (conjugaatgetal = 3).

Het verkregen europium-m-toluaat toonde de sterke rode luminescentie die karakteristiek is voor europium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteit was 35%.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon en DSC, toonde het gedoteerde zout zowel een kristallijn diffractiepatroon als endotherme pieken. **8004876**

Voorbeelden XXVIII-XXXI en vergelijkend voorbeeld 20

T A B E L L

	Voorbeeld nr.	Proef nr.	Terbiumchloride	Gadoliniumchloride
5	XXVIII	1	3,5 g	1,493 g
	XXIX	2	2,5 g	2,489 g
	XXX	3	1,5 g	3,484 g
	XXXI	4	0,5 g	4,480 g
10	Vergelij- kend voor- beeld 20	5	0,15 g	4,828 g

De gedoteerde zouten, aangegeven in tabel M werden verkregen door de procedure van voorbeeld XX te volgen met uitzondering, dat de verschillende hoeveelheden europiumchloride en lanthanumchloride aangegeven voor proeven 1-5 in tabel J werden gewijzigd in de verschillende hoeveelheden terbiumchloride en gadoliniumchloride (steeds hexahydraten; zuiverheid 99,9%) aangegeven in proeven nrs. 1-5 in tabel K; 6,065 g kaneelzuur werd vervangen door 5,469 g p-methylbenzoëzuur en de hoeveelheid natriumhydroxyde werd gewijzigd van 1,638 in 1,607 g. De verkregen gedoteerde zouten tonen steeds de groene luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteiten worden tevens in tabel M aangegeven.

T A B E L M

	Voorbeeld	Gedoteerde zouten	Luminescentie- intensiteit
25	XXVIII	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,7}\text{Gd}_{0,3})$	58,2%
	XXIX	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})$	54,5%
	XXX	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,3}\text{Gd}_{0,7})$	41,2%
	XXXI	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,1}\text{Gd}_{0,9})$	13,9%
30	Vergelijkend voorbeeld 20	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})$	1,3%

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon toonden de gedoteerde zouten een kristallijn diffractiepatroon.

Voorbeeld XXXII

Terbium-p-toluaat werd verkregen door de procedure van voorbeeld I-(A) te volgen, met uitzondering, dat 6,065 g kaneelzuur werd vervangen door 5,57 g p-methylbenzoëzuur (conjugaatgetal = 3; zuiverheid

99,9%) en europiumchloride werd vervangen door 5,1 g terbiumchloride ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,99%).

Het verkregen terbium-p-toluaat $[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}]$ toonde de maximale excitatiegolflengte bij ongeveer 290 nm. Het toonde tevens de sterke groene luminescentie karakteristiek voor terbium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteit was 46%. De pieken van het infraroodspectrum waren als volgt:

3040 cm^{-1} (w), 2930 cm^{-1} (w), 1610 cm^{-1} (m), 1590 cm^{-1} (m)
1520 cm^{-1} (s), 1410 cm^{-1} (vs), 1295 cm^{-1} (w), 1180 cm^{-1} (m)
1140 cm^{-1} (w), 1020 cm^{-1} (w), 860 cm^{-1} (m), 790 cm^{-1} (w)
760 cm^{-1} (s)

Bij meting van het röntgenpoederdiffractiepatroon toonde het terbium-p-toluaat een kristallijn diffractiepatroon. De d-afstand was als volgt:

	<u>d(Å)</u>	<u>I/I₀</u>
15	11,191	100
	10,848	60
	6,281	20
	5,574	35
20	5,353	13
	4,114	15

Bij meting van de DSC toonde het zout endotherme pieken bij 540°K en 545°K.

Vergelijkende voorbeelden 21-24

25

T A B E L N

Vergelijkend voorbeeld nr.	Proef nr.	<u>Met terbiumchloride</u>		<u>Met gadoliniumchloride</u>	
		p-methyl- benzoëzuur	NaOH	p-methyl- benzoëzuur	NaOH
21	1	3,829 g	1,125 g	1,641 g	0,482 g
30	22	2,735 g	0,803 g	2,735 g	0,803 g
	23	0,547 g	0,161 g	4,922 g	1,446 g
	24	0,164 g	0,048 g	5,305 g	1,559 g

De verschillende hoeveelheden p-methylbenzoëzuur en natriumhydroxyde, aangeduid voor proeven nrs. 1-4 in tabel N werden behandeld volgens de procedure van voorbeeld VII, waarbij waterige natrium-p-tolueenoplossingen werden verkregen. Deze waterige oplossingen werden volgens de procedure van het vergelijkende voorbeeld 4 in reactie gebracht met de

waterige terbiumplossingen en gadolinumplossingen; verkregen door verschillende hoeveelheden van elk chloride, aangegeven voor proeven nrs. 1-4 in tabel O elk in 50 ml gezuiverd water op te lossen, onder vorming van terbiump-toluaat $[(p-CH_3C_6H_4COO)_3Tb]$ en gadolinium-p-toluaat $[(p-CH_3C_6H_4COO)_3Gd]$. De 4 groepen terbiump-toluaat en gadolinium-p-toluaat als boven beschreven verkregen, werden elk volgens de procedure van vergelijkend voorbeeld 5 gemengd, waarbij de fysische mengsels van tabel O werden verkregen.

T A B E L O

10	Vergelijkend voorbeeld nr.	Proef nr.	Terbiumpchloride	Gadoliniumchloride
	21	1	3,5 g	1,493 g
	22	2	2,5 g	2,489 g
	23	3	0,5 g	4,480 g
	24	4	0,15 g	4,828 g

15 De mengsels toonden steeds de groene luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteiten worden tevens weergegeven in tabel P. De luminescentie-intensiteit voor terbiump-toluaat $[(p-CH_3C_6H_4COO)_3Tb]$ was 46%.

T A B E L P

20	Vergelijkend voorbeeld	Mengsel	Luminescentie-intensiteit
	21	0,7 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3Tb-$ 0,3 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3Gd$	30,0%
25	22	0,5 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3Tb-$ 0,5 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3Gd$	20,3%
	23	0,1 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3Tb-$ 0,9 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3Gd$	4,2%
30	24	0,03 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3Tb-$ 0,97 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3Gd$	1,38%

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon toonden de mengsels kristallijne diffractiepatronen, veroorzaakt door de componentzouten.

Vergelijkend voorbeeld 25

35 Strontium-p-toluaat $[(p-CH_3C_6H_4COO)_2Sr]$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld I-(A) te volgen, met uitzondering dat 6,06 g

kaneelzuur werd vervangen door 3,06 g p-methylbenzoëzuur (conjugaatgetal = 3), terwijl 5,0 g europiumchloride werd vervangen door 3,0 g strontiumchloride ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Bij belichting van het verkregen strontium-p-toluaat met licht met een golflengte van 240-400 nm, toonde
 5 hetgeen enkele onderscheidbare emissie, toe te schrijven aan strontium.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon van het zout toonde dit een kristallijn diffractiepatroon.

Voorbeeld XXXIII

Terbium-m-toluaat, $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}]$ werd verkregen volgens de
 10 procedure van voorbeeld XXXII, met uitzondering, dat p-methylbenzoëzuur werd vervangen door m-methylbenzoëzuur (conjugaatgetal = 3).

Het verkregen terbium-m-toluaat toonde een sterke groene luminescentie karakteristiek voor terbium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteit was 49%.

15 Bij meting van de röntgendiffractiepoederpatroon en de DSC toonde het zout een kristallijn diffractiepatroon en endotherme pieken.

Voorbeelden XXXIV-XXXVI

T A B E L Q

Voorbeeld nr.	Proef nr.	Verbinding	
20 XXXIV	1	Calciumchloride	1,794 g
XXXV	2	Strontiumchloride	2,183 g
XXXVI	3	Bariumchloride	2,000 g

De verschillende gedoteerde zouten als aangeduid in tabel R werden
 25 verkregen volgens de procedure van voorbeeld VII, met uitzondering, dat 2,893 lanthanumchloride werd vervangen door de verschillende verbindingen aangegeven voor proeven nrs. 1-3 in tabel Q, terwijl de hoeveelheid europiumchloride werd gewijzigd van 2,0 in 3,0 g. De verkregen gedoteerde zouten toonden steeds een sterke rode luminescentie karakteris-
 30 tiek voor europium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteiten die voor de gedoteerde zouten werden gevonden worden tevens in tabel R aangegeven. De verbindingen van tabel Q waren hexahydraten met uitzondering van bariumchloride ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Bij meting van het röntgenpoederdiffractiepatroon toonden de ge-
 35 doteerde zouten een kristallijn diffractiepatroon.

T A B E L R

Voorbeeld	Gedoteerde zouten	Luminescentie-intensiteit
XXXIV	$(C_6H_5CH=CHCOO)_{2,6}(Eu_{0,6}Ca_{0,4})$	88,7%
XXXV	$(C_6H_5CH=CHCOO)_{2,6}(Eu_{0,6}Sr_{0,4})$	90,0%
5 XXXVI	$(C_6H_5CH=CHCOO)_{2,6}(Eu_{0,6}Ba_{0,4})$	92,4%

Voorbeeld XXXVII

Een gedoteerd zout van tereftaalzuur, $[(p-OOCC_6H_4COO)_{1,5}(Tb_{0,6}Y_{0,4})]$ werd verkregen volgens de procedure van voorbeeld VII, met uitzondering dat 6,065 g kaneelzuur werd vervangen door 3,337 g tereftaalzuur (conjugaatgetal = 3), 2,0 g europiumchloride werd vervangen door 3,0 g terbiumchloride ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$; zuiverheid 99,9%), 2,893 g lanthanumchloride werd vervangen door 1,625 g yttriumchloride ($YCl_3 \cdot 6H_2O$; zuiverheid 99,9%), terwijl de hoeveelheid natriumhydroxyde werd gewijzigd van 1,638 in 1,607 g. Het verkregen gedoteerde zout toonde een sterke groene luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteit was 65%.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon van dit gedoteerde zout toonde het een kristallijn patroon.

Voorbeeld XXXVIII

Terbiumtereftalaat, $[(p-OOCC_6H_4COO)_{1,5}Tb]$ werd verkregen volgens de procedure van vergelijkend voorbeeld 4, met uitzondering, dat 6,289 g kaneelzuur werd vervangen door 3,337 g tereftaalzuur (conjugaatgetal = 3), 5,0 g lanthanumchloride werd vervangen door 5,0 g terbiumchloride ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$; zuiverheid 99,9%), terwijl de hoeveelheid natriumhydroxyde werd gewijzigd van 1,698 in 1,607 g. Het verkregen terbiumtereftalaat had een maximale excitatiegolflengte bij ongeveer 327 nm en toonde de sterke groene luminescentie karakteristiek voor terbium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteit was 56,2%.

Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon en de DSC toonde de het gedoteerde zout een kristallijn patroon en endotherme pieken.

Vergelijkend voorbeeld 26

Terbiumtereftalaat, $[(p-OOCC_6H_4COO)_{1,5}Tb]$ werd verkregen volgens de procedure van vergelijkend voorbeeld 4, met uitzondering, dat 6,289 g kaneelzuur werd vervangen door 3,337 g tereftaalzuur (conjugaatgetal = 3), 5,0 g lanthanumchloride werd vervangen door 5,0 g terbiumchloride

($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%), terwijl de hoeveelheid natriumhydroxyde werd gewijzigd van 1,698 in 1,607 g. Daarna werd yttriumtereftalaat, $[(p\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Y}]$ verkregen volgens de procedure van vergelijkend voorbeeld 4, met uitzondering, dat 6,289 g kaneelzuur werd vervangen door
 5 2,225 g tereftaalzuur, 5,0 g lanthanumchloride werd vervangen door 2,70 g yttriumchloride ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%) en de hoeveelheid natriumhydroxyde werd gewijzigd van 1,698 in 1,071 g.

De als boven beschreven verkregen tereftalaten werden gemengd volgens de procedure van vergelijkend voorbeeld 5 ter vorming van een
 10 fysisch mengsel van 0,6 (terbiumtereftalaat) en 0,4 (yttriumtereftalaat), $[0,6(p\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Tb}-0,4(p\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Y}]$.

Het verkregen mengsel toonde groene luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteit was 30,0%. Het mengsel toonde een kristallijn röntgendiffractiepatroon.

15 Voorbeeld XXXIX

Een gedoteerd zout van isoftaalzuur, $[(m\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}(\text{Tb}_{0,6}\text{Y}_{0,4})]$ werd verkregen volgens de procedure van voorbeeld XXXVII, met uitzondering, dat tereftaalzuur werd vervangen door isoftaalzuur (conjugaatgetal = 3). Het verkregen gedoteerde zout toonde de sterke groene luminescentie
 20 karakteristiek voor terbium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteit was 58%. Het zout toonde een kristallijn röntgendiffractiepatroon.

Vergelijkend voorbeeld 27

Een fysisch mengsel van 0,6 (terbiumisofotalaat) en 0,4 (yttriumisofotalaat), $[0,6(m\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Tb}-0,4(m\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Y}]$ werd
 25 verkregen volgens de procedure van vergelijkend voorbeeld 26, met uitzondering dat tereftaalzuur werd vervangen door isoftaalzuur (conjugaatgetal = 3). Het verkregen mengsel toonde groene luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteit
 30 was 28%. Het mengsel toonde een kristallijn röntgendiffractiepatroon.

Voorbeeld XL

Terbiumisofotalaat, $[(m\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Tb}]$ werd verkregen volgens de procedure van voorbeeld XXXVIII, met uitzondering, dat tereftaalzuur werd vervangen door isoftaalzuur (conjugaatgetal = 3). Het verkregen
 35 terbiumisofotalaat had een maximale excitatiegolflengte bij ongeveer 303 nm en toonde de sterke groene luminescentie karakteristiek voor terbium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie

intensiteit van dit zout was 50%. Het zout had een kristallijn röntgen-diffractiepatroon en toonde bij meting van de DSC endotherme pieken.

Voorbeeld XLI

Een gedoteerd zout van 3,5-dimethoxykaneelzuur, formule 1 van
5 het formuleblad, werd verkregen volgens de procedure van voorbeeld VII, met uitzondering dat 6,065 g kaneeelzuur werd vervangen door 8,524 g 3,5-dimethoxykaneelzuur (conjugaatgetal = 4), de hoeveelheid europium-chloride werd gewijzigd van 2,0 in 2,5 g en 2,893 g lanthanumchloride werd vervangen door 2,536 g gadoliniumchloride ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid
10 99,9%). Het resulterende gedoteerde zout toonde sterke rode luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteit was 79%. Het zout toonde een kristallijn röntgendiffractiepatroon.

Voorbeeld XLII

Europium-3,5-dimethoxycinnamaat werd verkregen door de procedure van voorbeeld I-(A) te volgen, met uitzondering, dat 6,06 g kaneeelzuur werd vervangen door 8,254 g 3,5-dimethoxykaneelzuur (zuiverheid 99,9%;
conjugaatgetal = 4). Het verkregen europium-3,5-dimethoxycinnamaat toonde de rode luminescentie die karakteristiek was voor europium bij de
20 hoofdemissiegolflengte van ongeveer 161 nm. De luminescentie-intensiteit was 70%.

Het zout toonde een kristallijn diffractiepatroon en endotherme pieken.

Voorbeeld XLIII

25 Een gedoteerd zout van β -(3-pyridyl)acrylzuur, formule 2 van het formuleblad, werd verkregen volgens de procedure van voorbeeld VII, met uitzondering, dat 6,065 g kaneeelzuur werd vervangen door 6,106 g β -(3-pyridyl)acrylzuur (conjugaatgetal = 4). Het verkregen gedoteerde zout toonde de sterke rode luminescentie bij de hoofdemissiegolflengte van
30 ongeveer 615 nm. De luminescentie-intensiteit was 32%. Het zout had een kristallijn diffractiepatroon.

Voorbeeld XLIV

Europium- β -(3-pyridyl)acrylaat werd verkregen door de procedure van voorbeeld I-(A), met uitzondering dat 6,06 g kaneeelzuur werd vervan-
35 gen door 6,106 g β -(3-pyridyl)acrylzuur (conjugaatgetal = 4). Het verkregen europium- β -(3-pyridyl)acrylaat toonde de rode luminescentie karakteristiek voor europium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 616 nm.

($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; zuiverheid 99,9%). Het zout had een optimale excitatiegolflengte bij ongeveer 318 nm en toonde de sterke groene luminescentie die karakteristiek is voor terbium bij de hoofdemissiegolflengte van ongeveer 543 nm. De luminescentie-intensiteit was 54,5%.

- 5 Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon en DSC toonde het zout een kristallijn diffractiepatroon en endotherme pieken.

Vergelijkend voorbeeld 28

- Europiumsorbaat $[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}]$ werd verkregen volgens de procedure van voorbeeld I-(A), met uitzondering, dat 6,06 g kaneelzuur
10 werd vervangen door 4,59 g sorbinezuur (zuiverheid 99,9%; conjugaatgetal = 2). Het verkregen europiumsorbaat toonde een maximum-excitatiegolflengte bij ongeveer 393 nm. Het toonde een zwakke rode luminescentie karakteristiek voor europium. De luminescentie-intensiteit was 0,6%.

- Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon en DSC toonde
15 het een kristallijn diffractiepatroon en endotherme pieken. De pieken van het infraroodspectrum waren als volgt:

- 3010 cm^{-1} (w), 2970 cm^{-1} (w), 2920 cm^{-1} (w), 1650 cm^{-1} (m)
1615 cm^{-1} (m), 1520 cm^{-1} (s), 1400 cm^{-1} (vs), 1285 cm^{-1} (m)
1215 cm^{-1} (w), 1160 cm^{-1} (w), 1000 cm^{-1} (m), 925 cm^{-1} (w)
20 880 cm^{-1} (w), 810 cm^{-1} (w), 745 cm^{-1} (w).

Vergelijkend voorbeeld 29

- Europiumfenylacetaat, $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOO}]_3\text{Eu}\}$, werd verkregen volgens de procedure van voorbeeld I-(A), met uitzondering dat 6,06 g kaneelzuur werd vervangen door 8,69 g difenylazijnzuur (zuiverheid 99,9%,
25 conjugaatgetal = 0). Het verkregen zout had een maximale excitatiegolflengte bij ongeveer 392 nm, en toonde een zwakke rode luminescentie karakteristiek voor europium. De luminescentie-intensiteit was 0,3%.

- Bij meting van het röntgendiffractiepoederpatroon en DSC bleek het zout een kristallijn diffractiepatroon en endotherme pieken te bezit-
30 ten. Pieken in het infraroodspectrum waren als volgt:

- 3050 cm^{-1} (w), 3025 cm^{-1} (w), 1560 cm^{-1} (s), 1495 cm^{-1} (w)
1450 cm^{-1} (w), 1410 cm^{-1} (s), 1260 cm^{-1} (w), 1080 cm^{-1} (w)
1030 cm^{-1} (w), 800 cm^{-1} (w), 760 cm^{-1} (w), 700 cm^{-1} (m)

Vergelijkend voorbeeld 30

- 35 Europium-2-ethylhexanoaat, $\{[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_3\text{Eu}\}$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld I-(A) te volgen met uitzondering dat 6,06 g kaneelzuur werd vervangen door 5,90 g 2-ethylhexaanzuur (zuiverheid 99,9%; conjugaatgetal = 0). Het verkregen zout had een maximale excitatie-

golflengte bij ongeveer 393 nm. Het toonde de zwakke rode luminescentie karakteristiek voor europium. De luminescentie-intensiteit was 0,9%.

Bij meting van de röntgendiffractie en DSC bleek het zout een kristallijn diffractiepatroon te bezitten en endotherme pieken te geven.

5 De pieken in het infraroodspectrum waren als volgt:

2960 cm^{-1} (s), 2940 cm^{-1} (s), 2875 cm^{-1} (m), 1540 cm^{-1} (vs)
1460 cm^{-1} (sh), 1420 cm^{-1} (s), 1380 cm^{-1} (w), 1320 cm^{-1} (m)
1300 cm^{-1} (sh), 1260 cm^{-1} (w), 1240 cm^{-1} (w), 1210 cm^{-1} (w)
1120 cm^{-1} (w), 955 cm^{-1} (w), 815 cm^{-1} (m), 730 cm^{-1} (w)

10 Vergelijkend voorbeeld 31

Een gedoteerd zout van sorbinezuur $[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOO})_3(\text{Eu}_{0,4}\text{La}_{0,6})]$, werd verkregen door de procedure van voorbeeld VII te volgen, met uitzondering, dat 6,065 g kaneelzuur werd vervangen door 4,590 g sorbinezuur (conjugaatgetal = 2). Het resulterende gedoteerde zout toonde een

15 zwakke rode luminescentie. De luminescentie-intensiteit was 0,6%.

Bij meting van de röntgendiffractie bleek het zout een kristallijn diffractiepatroon te bezitten.

Vergelijkend voorbeeld 32

Een gedoteerd zout van difenylazijnzuur, $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOO}]_3-(\text{Eu}_{0,4}\text{La}_{0,6})\}$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld VII te volgen met uitzondering, dat 6,065 g kaneelzuur was vervangen door 8,689 g difenylazijnzuur (conjugaatgetal = 0). Het verkregen gedoteerde zout toonde een zwakke rode luminescentie. De luminescentie-intensiteit was

20 0,3%.

25 Bij meting van de röntgendiffractie bleek het zout een kristallijn diffractiepatroon te bezitten.

Vergelijkend voorbeeld 33

Een gedoteerd zout van 2-ethylhexaanzuur, $\{[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_3-(\text{Eu}_{0,4}\text{La}_{0,6})\}$ werd verkregen door de procedure van voorbeeld VII te

30 volgen, met uitzondering dat 6,065 g kaneelzuur werd vervangen door 5,904 g 2-ethylhexaanzuur (conjugaatgetal = 0). Het verkregen gedoteerde zout toonde een zwakke rode luminescentie. De luminescentie-intensiteit was 0,96%.

Bij meting van de röntgendiffractie toonde het zout een kristallijn diffractiepatroon.

35

Voorbeeld XLVIII

Het europiumcinnamaat, verkregen in voorbeeld I-(A) werd aange-

bracht op een NESA-glasplaat en blootgesteld aan een elektronenbundel, uitgezonden bij een versnellingspotentialaai van 5000 V onder toepassing van een elektronenbundelversneller. Het europiumcinnamaat op het glas toonde de voor europium karakteristieke rode luminescentie.

5 Voorbeeld XLIX

Het gedoteerde zout van kaneelzuur, $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,4}La_{0,6})]$ verkregen in voorbeeld VII, werd aangebracht op een NESA-glasplaat en blootgesteld aan een elektronenbundel uitgezonden bij een versnellingspotentialaai van 5000 V onder toepassing van een elektronenbundelversneller. Het gedoteerde zout op het glas toonde de voor europium karakteristieke rode luminescentie.

Voorbeeld L

Het gedoteerde zout van kaneelzuur, $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,4}La_{0,6})]$, verkregen in voorbeeld VII, het gedoteerde zout van p-methylbenzoëzuur $[(p-CH_3C_6H_4COO)_3(Tb_{0,7}Gd_{0,3})]$ verkregen in voorbeeld XXVIII, het gedoteerde zout van tereftaalzuur $[(p-OOCC_6H_4COO)_3(Tb_{0,6}Y_{0,4})]$ verkregen in voorbeeld XXXVII en het europiumcinnamaat, $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu]$ verkregen in voorbeeld I-(A) liet men in een Sunshine-weatherometer staan bij 60°C ter bestudering van de tijdsafhankelijkheid van het luminescentierendement. De resultaten worden weergegeven in tabel S en door de krommen c, e, d en f in fig. 3.

T A B E L S

Monster	Behandelingstijd					
	0	30	60	200	400	600(uren)
25 $(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,4}La_{0,6})$	86	86	85	79	80	79
$(p-CH_3C_6H_4COO)_3(Tb_{0,7}Gd_{0,3})$	58,2	57	50	42	35	28
$(p-OOCC_6H_4COO)_{1,5}(Tb_{0,6}Y_{0,4})$	65	64	63	50	43	38
$(C_6H_5-CH=CH-COO)_3Eu$	82	82	81	75	72	71 (%)

Vergelijkend voorbeeld 34

30 In 400 ml droge ethanol werden 16,0 g 2-thenoyltrifluoraceton en 5,0 g droog europiumchloride opgelost. Daarna werd een droge ethanoloplossing van natriumethoxyde geleidelijk onder roeren toegevoegd aan de verkregen oplossing tot de pH-waarde daarvan was ingesteld op 6. De oplossing werd gedurende een uur verder geroerd. De aldus verkregen oplos

sing werd ingedampt tot een totaal volume van 70 ml en gekoeld, waarna men deze twee dagen liet staan. Aldus werd het europiumthenoyltrifluoracetaatchelaat [Eu(TTA)] verkregen. Het chelaat werd afgescheiden door middel van een glasfilter, gewassen met ligroine en daarna onder
 5 vacuum bij 50°C gedurende 20-24 uren gedroogd. Het volgens de boven beschreven procedure verkregen Eu(TTA)-chelaat liet men in een Sunshine-weatherometer bij 60°C staan ter bestudering van de tijdsafhankelijkheid van de luminescentie-intensiteit.

De resultaten worden in tabel T en in kromme g in fig. 3 weerge-
 10 geven.

T A B E L T

Behandelingstijd	0	30	60	200	400	600	(uren)
Luminescentie- produktiviteit	48	16,5	7	3,5	0,7	0	(%)

15 Voorbeeld LI

In 200 ml chloroform werd 10 g polymethacrylzuurhars opgelost. Daarna werd in de verkregen oplossing volgens voorbeeld I-(A) verkregen 0,5 g europiumcinnamaat homogeen gedispergeerd. Het mengsel werd in stukjes geperst en gedroogd. Door persvormen van de stukjes bij 180°C
 20 werd een luminescent europiumcinnamaat-bevattend polymethacrylzuurvel van 2 mm dikte verkregen. Bij blootstelling van dit vel aan ultraviolette straling toonde het duidelijk de voor europium zeer sterke rode luminescentie.

C O N C L U S I E S

1. Organische zeldzame aarde-zoutfosfor omvattende een kristallijn zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur, voorgesteld door de algemene formule $[A(COO)_1]_m Z$, waarin A een organische groep die ten minste 3 conjugeerbare groepen bezit die in staat zijn tot conjugatie met een carboxylgroep $[A(COO)_1]$ een carbonzuurgroep afgeleid van een organisch carbonzuur $A(COOH)_1$, $Z (L_x M^{3+}_x M^{2+}_y)_{1-x-y}$, 1 1, 2 of 3 en $m = 1/1$ ($x + y + 2$) voorstellen, onder voorwaarde dat L wordt gekozen uit de groep van zeldzame aardelementen bestaande uit cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, terbium, dysprosium, erbium, holmium, thulium en ytterbium, M^{3+} ten minste een element is gekozen uit de trivalente metaalelementen, yttrium, lanthanum, gadolinium en lutetium, M^{2+} een element is gekozen uit de divalente metaalelementen calcium, strontium en barium, x een waarde heeft in het gebied $0,04 \leq x \leq 1$, zodanig, dat $[A(COO)_1]_m Z$ een gedoteerd zout is wanneer x in het gebied van $0,04 \leq x \leq 1$ valt, wanneer $x = 1$, $Z = L$ en het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ een α, β -onverzadigd carbonzuur, 2-thiofeencarbonzuur, 3-thiofeencarbonzuur, m-methylbenzoëzuur of p-methylbenzoëzuur is wanneer Z europium is en het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ m-methylbenzoëzuur, p-methylbenzoëzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur of picolinezuur is, wanneer Z terbium is.
2. Fosfor volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de organische groep A van het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ een al dan niet gesubstitueerde alifatische of aromatische koolwaterstofgroep, een chinonrest of een heterocyclische groep, die ten minste één stikstof- of zwavelatoom als heteroatoom ervan bevat voorstelt, waarbij de x-variabele in de algemene formule in het gebied van $0,04 \leq x < 1$ valt.
3. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de al dan niet gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep een fenylgroep of gesubstitueerde fenylgroep is.
4. Fosfor volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de substituent in de gesubstitueerde fenylgroep is gebonden aan de m-plaats van de carboxylgroep.
5. Fosfor volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de substituent in de gesubstitueerde fenylgroep is gebonden aan de p-plaats van de carboxylgroep.

6. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de substituent in de gesubstitueerde aromatische koolwaterstofgroep een alkyl- of alkoxygroep is.
7. Fosfor volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de alkylgroep
5 een methyl- of ethylgroep is.
8. Fosfor volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de alkoxygroep een methoxyl- of ethoxylgroep is.
9. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$, met als de organische A-groep een gesubstitueerde
10 alifatische koolwaterstofgroep een α,β -onverzadigd carbonzuur is.
10. Fosfor volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het α,β -onverzadigde carbonzuur kaneelzuur, β -(3-pyridyl)acrylzuur of 3,5-dimethoxykaneelzuur is.
11. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het organische
15 carbonzuur $[A(COOH)_1]$ met als de organische groep A een gesubstitueerde fenylgroep een aromatische carbonzuur is gekozen uit m-methylebenzoëzuur, p-methylbenzoëzuur, isoftaalzuur en tereftaalzuur.
12. Fosfor volgens conclusies 1-11, met het kenmerk, dat de variabele x in de algemene formule in het gebied van $0,15 \leq x < 1$ valt.
- 20 13. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat het zeldzame aarde-element L europium of terbium is.
14. Fosfor volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het α,β -onverzadigde carbonzuur kaneelzuur, 3,5-dimethoxykaneelzuur of β -(3-pyridyl)-azijnzuur is, wanneer de x-variabele in de algemene formule de waarde 1
25 heeft.
15. Fosfor volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur europiumcinnamaat, europium-3,5-dimethoxycinnamaat, europium- β -(3-pyridyl)acrylaat, europium-2-thiofeencarboxylaat, europium-3-thiofeencarboxylaat, europium-m-toluaat
30 of europium-p-toluaat is wanneer de x-variabele in de algemene formule de waarde 1 heeft.
16. Fosfor volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het kristallijne zeldzame aardmetaalzout van een organisch carbonzuur terbium-m-toluaat, terbium-p-toluaat, terbiumisoftalaat, terbiumtereftalaat of terbium-
35 picolinaat is, wanneer de x-variabele in de algemene formule de waarde 1 heeft.
17. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L europium

is en M^{3+} yttrium, lanthanum of gadolinium is, wanneer de som van de variabelen x en y in de algemene formule de waarde 1 heeft.

18. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L europium is en M^{2+} calcium, strontium of barium is, wanneer de y-variabele in de algemene formule de waarde 0 heeft.

19. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L terbium en M^{3+} yttrium, gadolinium of lathanum is, wanneer de som van de variabelen x en y in de algemene formule de waarde 1 heeft.

20. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L terbium en M^{2+} calcium, strontium of barium is, wanneer de y-variabele in de algemene formule de waarde 0 heeft.

21. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L europium en M^{3+} een combinatie van 2 elementen is, gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium, wanneer de som van de variabelen x en y in de algemene formule de waarde 1 heeft.

22. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L terbium en M^{3+} een combinatie van 2 elementen is gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium, wanneer de som van de variabelen x en y de waarde 1 heeft.

23. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L europium is en M^{2+} een combinatie is van 2 elementen, gekozen uit calcium, strontium en barium, wanneer de y-variabele in de algemene formule de waarde 0 heeft.

24. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L terbium en M^{2+} een combinatie van 2 elementen is gekozen uit calcium, strontium en barium, wanneer de y-variabele in de algemene formule de waarde 0 heeft.

25. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L europium, M^{2+} een element is gekozen uit calcium, strontium en barium en M^{3+} een element is gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium.

26. Fosfor volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat L terbium, M^{2+} een element is gekozen uit calcium, strontium en barium en M^{3+} een element is gekozen uit yttrium, lanthanum en gadolinium.

27. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ kaneelzuur en L europium is.

28. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ 3,5-dimetho-

xykaneelzuur en L europium is.

29. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ β -(3-pyridyl)-acrylzuur en L europium is.

5 30. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ m-methylbenzoëzuur en L europium is.

31. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ p-methylbenzoëzuur en L europium is.

10 32. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ m-methylbenzoëzuur en L terbium is.

33. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ p-methylbenzoëzuur en L terbium is.

34. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ isoftaalzuur en L terbium is.

20 35. Fosfor volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het zout een gedoteerd zout is, waarin het organische carbonzuur $[A(COOH)_1]$ isoftaalzuur en L terbium is.

FIG.1

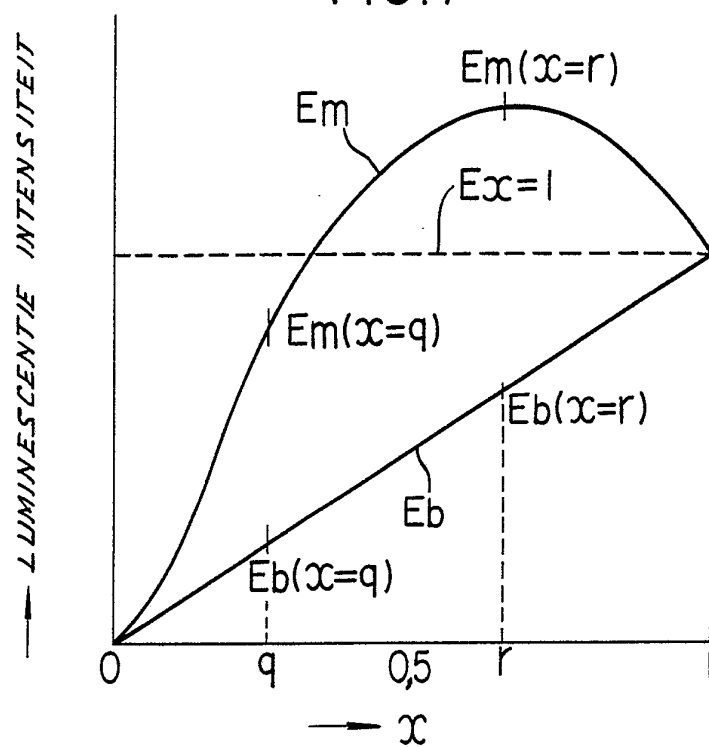
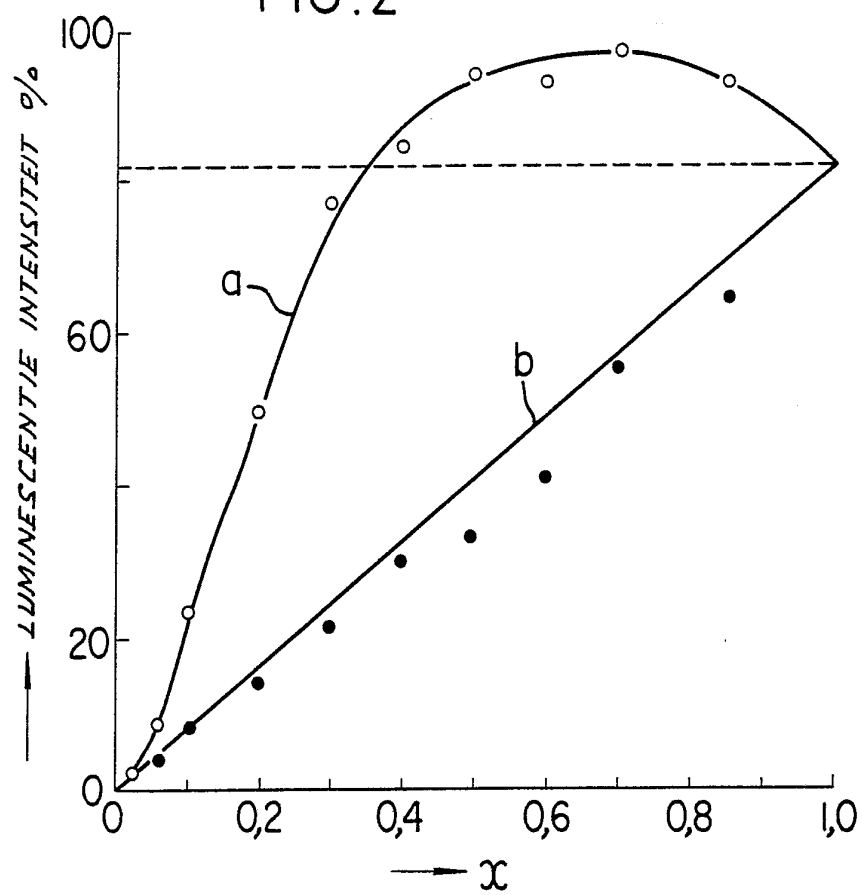
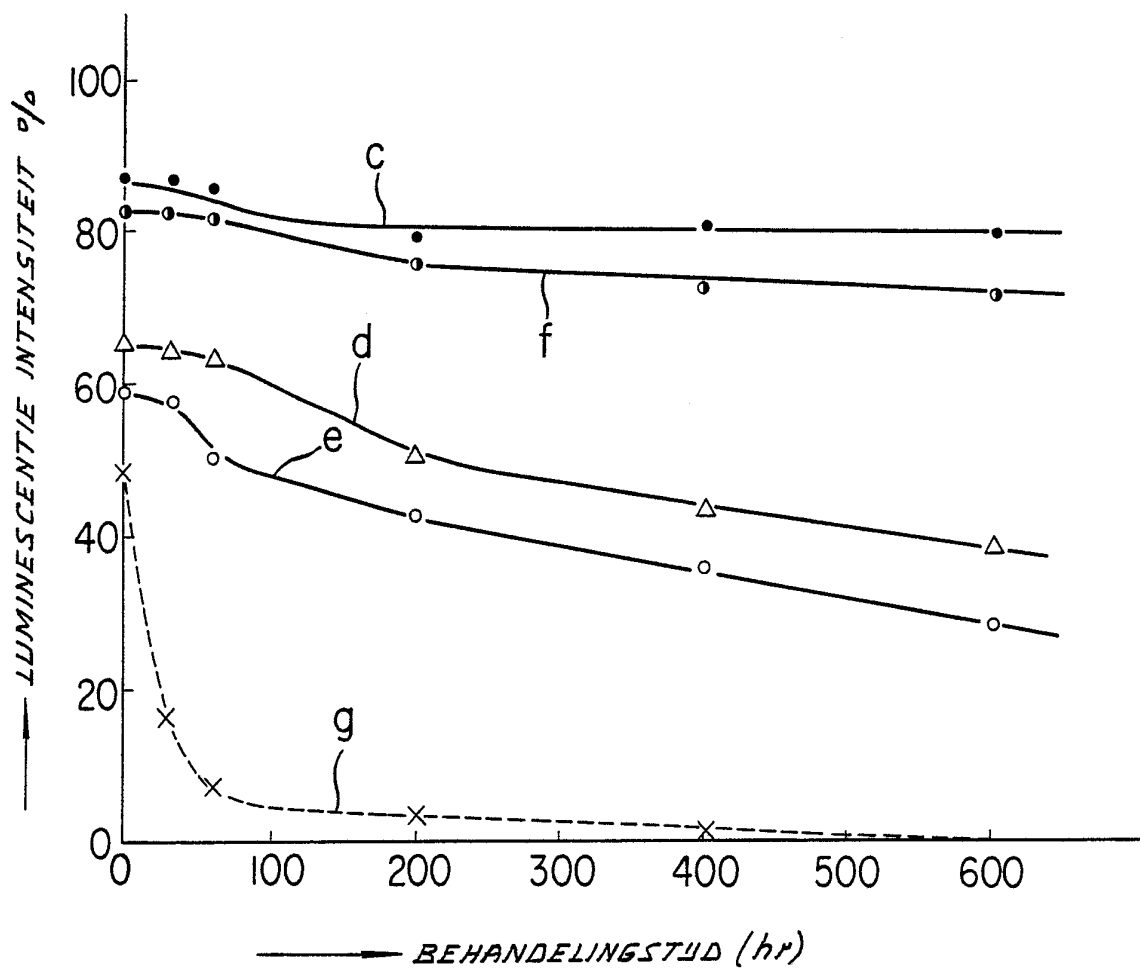


FIG.2

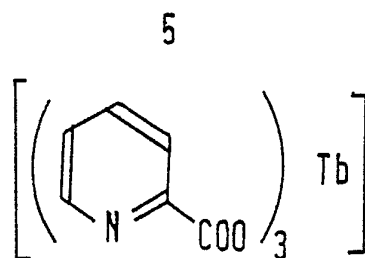
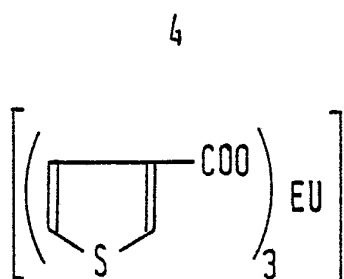
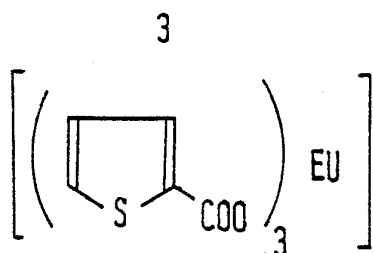
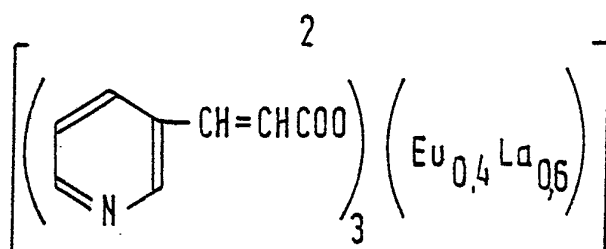
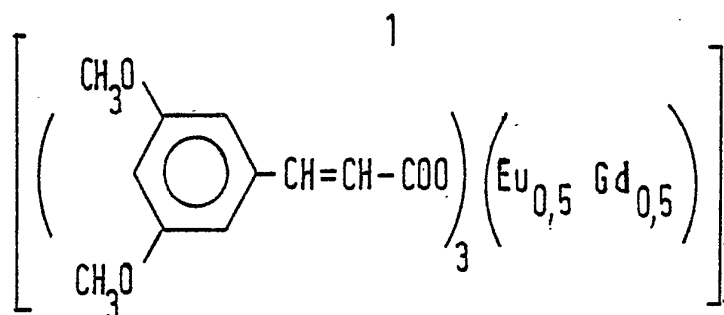


8004876

FIG. 3



8004876



8004876