

| | Symbol | Relative Häufigkeit bei Massenzahl A | | | | | |
|--|---------------------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | $A=40$ | $A=42$ | $A=43$ | $A=44$ | $A=46$ | $A=48$ |
| Normales (terrestrisches) Ca | $(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n$ | 47,0 | 0,310 | 0,070 | 1,00 | 0,0016 | 0,090 |
| Rein kosmogenes Spallations-Ca * | $(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_k$ | 0,048 | 0,955 | 0,960 | 1,00 | 0,014 | 0,0006 |
| Gemessene Werte für meteorit. Ca | $(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_m$ | (64,3) ** | 0,425 | 0,250 | 1,00 | 0,007 | — |
| Berechneter Prozentsatz an kosmogenem Ca in meteorit. Ca | $(A\text{Ca}_k/A\text{Ca})_m$ | — | 40% | 78% | 18% | 87% | — |

* Berechnet aus den von BARR¹¹ angegebenen Produktionsquerschnitten bei Spallation von Cu durch 5,7 GeV-Protonen.

** Enthält auch kosmogenes ^{40}K .

Tab. 1. Relative Isotopenhäufigkeiten in terrestrischem, in reinem Spallations- und in meteoritischem Calcium [bezogen auf $H(^{44}\text{Ca})=1$] sowie hieraus berechnete Anteile von kosmogenem Calcium im meteoritischen Calcium.

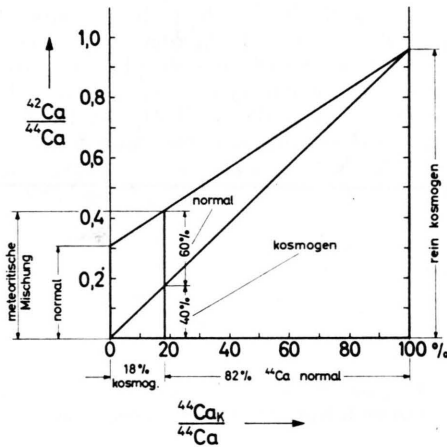


Abb. 4. Graphische Bestimmung der Anteile von kosmogenem ^{42}Ca und ^{44}Ca in ^{42}Ca und ^{44}Ca der meteoritischen Mischung von normalem und kosmogenem Calcium.

in Tab. 1 eingetragenen Bezeichnungswiese ergibt sich der kosmogene Anteil des meteoritischen ^{44}Ca mittels jeder der Gleichungen

$$\left(\frac{^{44}\text{Ca}_k}{^{44}\text{Ca}}\right)_m = \frac{(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_m - (A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n}{(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_k - (A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n}, \quad A=42 \text{ oder } 43$$

zu etwa 18%. Für die kosmogenen Anteile der meteoritischen Calciumisotope ^{42}Ca , ^{43}Ca und ^{46}Ca erhält man mittels der 3 Gleichungen

$$\left(\frac{A\text{Ca}_k}{^{44}\text{Ca}}\right)_m = \frac{(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_m - (A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n}{(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_k - (A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n} \cdot \frac{(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_k}{(A\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_m}, \quad A=42, 43, 46,$$

Werte von 40%, 78% bzw. 87% (siehe letzte Zeile der Tab. 1). Abb. 4 zeigt als Beispiel ein graphisches Verfahren zur Bestimmung der kosmogenen und normalen Anteile von ^{42}Ca und ^{44}Ca in der meteoritischen Mischung der beiden Komponenten.

Für seine Hilfe bei der Durchführung der Untersuchungen danken wir Herrn N. ANTONI. Die Proben des Meteoriten Trenton verdanken wir Herrn Dr. E. P. HENDERSON, Smithsonian Institution, Washington. Das Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung hat die Untersuchung durch Bereitstellung von Sachmitteln unterstützt.

Infrarotspektren von Ammonium- und Thallium(I)pertechnat^{1, 2}

ACHIM MÜLLER und BERNT KREBS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **20 a**, 967–968 [1965]; eingegangen am 26. Mai 1965)

Es wurden IR-Festkörperspektren von kristallinem NH_4TcO_4 ³ und TlTcO_4 im Bereich zwischen 4000 und 300 cm^{-1} gemessen (Nujol-Suspensionen und KBr-Preßlinge). Die Absorptionsmaxima sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

¹ IV. Mitteilung über „Schwingungsspektroskopische Untersuchungen anorganischer Festkörper“; I. Mitteilung: B. KREBS, G. GATTOW u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck); II. Mitteilung: A. MÜLLER, Z. Naturforsch. (im Druck); III. Mitteilung: G. GATTOW, A. FRANKE u. A. MÜLLER, Naturwiss. (im Druck).

² Vgl. hierzu das während unserer Untersuchungen publizierte RAMAN-Spektrum von KTcO_4 und des TcO_4^- -Ions: R. H. BUSEY u. O. L. KELLER, J. Chem. Phys. **41**, 215 [1964].

Die Normalschwingungen des isolierten tetraedrischen TcO_4^- -Ions lassen sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe T_d : $\Gamma_{\text{schw.}} = A_1 + E + 2F_2$ klassifizieren. Als Site-Symmetrie des TcO_4^- ergibt sich für das NH_4TcO_4 (Raumgruppe C_{4h}^4) S_4 und für das TlTcO_4 (Raumgruppe wahrscheinlich D_{2h}^{16}) C_8 . Die Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen⁶ der betreffenden Punktgruppen und die sich daraus ergebenden Auswahlregeln gehen aus Tab. 2 hervor. Nach BUSEY und KELLER² fallen $\nu_1(A_1)$ und $\nu_3(F_2)$ für das TcO_4^- -Ion in Lösung zusammen, weil die im Bereich der TcO -Valenzschwingung liegende intensivste

³ NH_4TcO_4 (^{99}Tc) der Fa. Buchler, Braunschweig, mit weniger als 0,4% Re; das TlTcO_4 wurde aus NH_4TcO_4 mit TlNO_3 in wäßriger Lösung dargestellt.

⁴ B. J. McDONALD u. G. J. TYSON, Acta Cryst. **15**, 87 [1962].

⁵ C. KELLER u. B. KANELAKOPOULOS, Radiochim. Acta **1**, 107 [1963].

⁶ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

| NH_4TcO_4 cm^{-1} | TiTcO_4 cm^{-1} |
|---|--------------------------------------|
| 925 (Sch) } ν_3 | 918 (Sch) } ν_3 |
| 900 (st) } ν_3 | 905 (Sch) } ν_3 |
| 840 (s) ** | 880 (st) } |
| 348 (m) } ν_2 | 840 (ss) ** |
| 329 (st) } ν_4 | 347 (m) } ν_2 |
| 317 (st) } ν_4 | 332 (st) } |
| 3200 (st) | 327 (st) } ν_4 |
| 1790 (s) * | 322 (st) } |
| 1410 (st) } | |
| 1390 (st) } | |

Tab. 1. Absorptionsschwingungsfrequenzen von NH_4TcO_4 und TiTcO_4 im Bereich zwischen 4000 und 300 cm^{-1} ; Sch: Schulter; *: wahrscheinlich Kombination von ν_4 (des NH_4^+) mit Gitterschwingung; **: wahrscheinlich Kombination von innerer Schwingung des TcO_4^- mit Gitterschwingung.

Linie $\nu_1(\text{A}_1)$ im RAMAN-Spektrum depolarisiert ist; $\nu_2(\text{E})$ soll nach Angaben der Autoren wegen zu geringer Intensität nicht beobachtbar sein. Wahrscheinlich sind aber auch ν_2 und ν_4 näherungsweise zufällig entartet (ebenso beim WO_4^{2-} , ReO_4^- und OsO_4 ⁷), wie aus einer einfachen Rechnung auf der Basis des einfachen Valenzkraftmodells unter der Annahme $\nu_1 = \nu_3$ folgt. Nach Lösung der Säkulargleichungen erhält man nämlich für das Verhältnis der Frequenzen ⁸

$$\nu_3 \nu_4 / \nu_1 \nu_2 = [0,667 (1 + 4 m_{\text{O}} / m_{\text{Tc}})]^{1/2}$$

und damit (mit $\nu_1 = \nu_3$)

$$\nu^2 / \nu^4 \approx 1.$$

Hieraus ergibt sich auch die Schwierigkeit der Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden des NH_4TcO_4 und TiTcO_4 im Bereich der TcO -Deformationsschwingungen, wobei für das NH_4TcO_4 nach der

| T_d | S_4 | C_s |
|------------------------------|-------------------------|---------------------|
| $\nu_1(\text{A}_1)$ (R) | A (R) | A' (R + IR) |
| $\nu_2(\text{E})$ (R) | A (R) + B (R + IR) | A' + A'' (R + IR) |
| $\nu_3(\text{F}_2)$ (R + IR) | B (R + IR) + E (R + IR) | 2 A' + A'' (R + IR) |
| $\nu_4(\text{F}_2)$ (R + IR) | B (R + IR) + E (R + IR) | 2 A' + A'' (R + IR) |

Tab. 2. Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen T_d , S_4 und C_s .

Site-Symmetrie S_4 3 Banden ($2\text{B} + \text{E}$), für das TiTcO_4 gemäß C_s 5 Absorptionsbanden ($3\text{A}' + 2\text{A}''$) möglich sind. Die entartete TcO -Valenzschwingung $\nu_3(\text{F}_2)$ des isolierten Ions erscheint beim TiTcO_4 dreifach und beim NH_4TcO_4 zweifach aufgespalten (nur schwach als Schulter zu erkennen); die symmetrische Valenzschwingung, die für T_d und S_4 verboten ist, wird auch beim TiTcO_4 (C_s) nicht beobachtet. Entsprechend den Auswahlregeln der Site-Symmetrie (Tab. 2) spaltet die Deformationsschwingung $\nu_3(\text{F}_2)$ zweifach bzw. dreifach auf. Die für das tetraedrische TcO_4^- im IR verbotene Deformationsschwingung $\nu_2(\text{E})$ tritt sowohl beim TiTcO_4 als auch beim NH_4TcO_4 auf, wobei jedoch eine nach der Site-Symmetrie mögliche Aufspaltung beim TiTcO_4 nicht erfolgt.

Auf die inneren Schwingungen des NH_4^+ im NH_4TcO_4 (Site-Symmetrie S_4) soll hier nicht näher eingegangen werden ⁹. Eine Zuordnung bei Quasi-Tetraedersymmetrie ergibt 3200 cm^{-1} : $\nu_3(\text{F}_2)$, $1410 - 1390 \text{ cm}^{-1}$: $\nu_4(\text{F}_2)$.

Herrn Professor Dr. O. GLEMSEER danken wir sehr für sein Interesse und großzügige Unterstützung der Arbeit.

⁷ L. A. WOODWARD u. H. L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. **52**, 615 [1956].

⁸ G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, New York 1945.

⁹ Eine ausführliche Publikation über infrarotspektroskopische Untersuchungen verschiedener Ammoniumsalze erscheint an anderer Stelle.

Zur Bestimmung des Soret-Koeffizienten durch direkte Messung

H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforsch. **20 a**, 968—969 [1965]; eingegangen am 22. Juni 1965)

Bei der Ermittlung von Thermodiffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten beeinflussen systematische Fehler, hervorgerufen durch Ungleichmäßigkeiten des Temperaturgradienten, die Meßgenauigkeit. Vor einiger Zeit ¹ ist eine Meßzelle zur Bestimmung von Soret-Koeffizienten nach der optischen Methode angegeben worden, die durch die Schmalheit (0,3 mm) des streifenförmigen Meßvolumens störende Strömungen sehr stark unterdrückte. Im Gegensatz zu anderen Versuchen ², diese Störungen nach Möglichkeit zu vermeiden, liegt hier der Meßspalt in Richtung des Temperaturgradienten

und kann, soweit es die Lichtstärke zuläßt, auch enger gemacht werden.

In Abb. 1 sind Längsschnitt, Querschnitt und ein optisches Fenster mit Hilfsstück der neuen Meßapparatur wiedergegeben. Die eigentliche Meßzelle besteht aus einem V2A-Block, der durch elektronische Schweißung aus zwei mit flachen Rinnen versehenen Hälften erhalten ist, so daß in der Mitte das streifenförmige Meßvolumen S entsteht. Oben und unten fließt durch einen mit Araldit befestigten Teil, den V2A-Block tangential berührend, heißes bzw. kaltes Thermostatenwasser W vorbei, so daß im Metallblock ein konstanter Temperaturgradient aufrechterhalten wird. Da beim Durchfließen des Wassers etwas Wärme verbraucht wird, entsteht auch bei sehr schneller Strömung eine kleine Ungleichmäßigkeit im Temperaturgradienten. Diese Störung wird dadurch völlig kompensiert, daß der Metallblock in der Strömungsrichtung passend ab-

¹ H. KORSCHING, Z. Naturforsch. **10 a**, 242 [1955].

² L. GUCCI u. H. J. V. TYRRELL, J. Sci. Instr. **41**, 468 [1964].