

NH ₄ TcO 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) } ν_3
348 (m) ν_2	840 (ss) **
329 (st) } ν_4	347 (m) ν_2
317 (st) } ν_4	332 (st) } ν_4
3200 (st)	327 (st) } ν_4
1790 (s) *	322 (st) } ν_4
1410 (st) }	
1390 (st) }	

Tab. 1. Absorptionsschwingungsfrequenzen von NH₄TcO₄ und TiTcO₄ im Bereich zwischen 4000 und 300 cm⁻¹; Sch: Schulter; *: wahrscheinlich Kombination von ν_4 (des NH₄⁺) mit Gitterschwingung; **: wahrscheinlich Kombination von innerer Schwingung des TcO₄⁻ mit Gitterschwingung.

Linie $\nu_1(A_1)$ im RAMAN-Spektrum depolarisiert ist; $\nu_2(E)$ 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 WO₄²⁻, ReO₄⁻ und OsO₄⁷), 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

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

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 NH₄TcO₄ und TiTcO₄ im Bereich der TcO-Deformationsschwingungen, wobei für das NH₄TcO₄ nach der

T _d	S ₄	C _s
$\nu_1(A_1)$ (R)	A (R)	A' (R + IR)
$\nu_2(E)$ (R)	A (R) + B (R + IR)	A' + A'' (R + IR)
$\nu_3(F_2)$ (R + IR)	B (R + IR) + E (R + IR)	2 A' + A'' (R + IR)
$\nu_4(F_2)$ (R + IR)	B (R + IR) + E (R + IR)	2 A' + A'' (R + IR)

Tab. 2. Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen T_d, S₄ und C_s.

Site-Symmetrie S₄ 3 Banden (2 B + E), für das TiTcO₄ gemäß C_s 5 Absorptionsbanden (3 A' + 2 A'') möglich sind. Die entartete TcO-Valenzschwingung $\nu_3(F_2)$ des isolierten Ions erscheint beim TiTcO₄ dreifach und beim NH₄TcO₄ zweifach aufgespalten (nur schwach als Schulter zu erkennen); die symmetrische Valenzschwingung, die für T_d und S₄ verboten ist, wird auch beim TiTcO₄ (C_s) nicht beobachtet. Entsprechend den Auswahlregeln der Site-Symmetrie (Tab. 2) spaltet die Deformationsschwingung $\nu_3(F_2)$ zweifach bzw. dreifach auf. Die für das tetraedrische TcO₄⁻ im IR verbotene Deformationsschwingung $\nu_2(E)$ tritt sowohl beim TiTcO₄ als auch beim NH₄TcO₄ auf, wobei jedoch eine nach der Site-Symmetrie mögliche Aufspaltung beim TiTcO₄ nicht erfolgt.

Auf die inneren Schwingungen des NH₄⁺ im NH₄TcO₄ (Site-Symmetrie S₄) soll hier nicht näher eingegangen werden ⁹. Eine Zuordnung bei Quasi-Tetraedersymmetrie ergibt 3200 cm⁻¹: $\nu_3(F_2)$, 1410–1390 cm⁻¹: $\nu_4(F_2)$.

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. Naturforschg. **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. Naturforschg. **10 a**, 242 [1955].

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



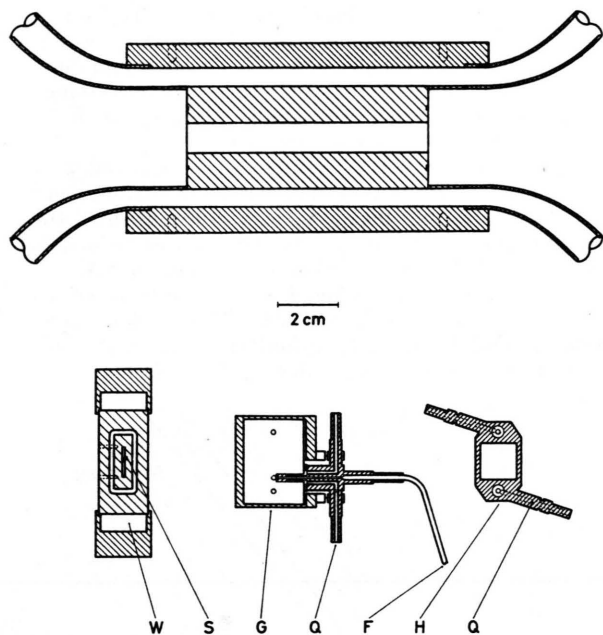


Abb. 1. Meßapparatur (vgl. Text).

geschrägt ist. Im vorliegenden Falle beträgt die Abschrägung 0,04 mm und ist natürlich eine Funktion der Pumpgeschwindigkeit. Dieses Verfahren der Abschrägung würde es übrigens auch erlauben, die Meßzelle aus einem Material mit sehr guter Wärmeleitfähigkeit herzustellen.

Die optischen Fenster stecken in einem Metallrahmen G, der es gestattet, die Füllstutzen F abgedeutet durch eine Gummifläche in eine polierte Bohrung der Scheibe einzuführen und mit Quecksilber Q abzudichten. Die beiden optischen Scheiben mit den Füllstutzen werden mit je einem Hilfsstück H durch zwei Blattfedern gegen die beiden Stirnflächen der Meßzelle gedrückt und ebenfalls mit Quecksilber gedichtet, so daß die zu untersuchenden Substanzen nirgends mit organischem Dichtungsmaterial in Berührung kommen. Gegen Wärmeverluste wird die Zelle mit Styropor und einem Kasten geschützt, der für den Lichtweg zwei Spalte von

³ J. A. BIERLEIN, J. Chem. Phys. 23, 10 [1955].

Die Zerfallsenergie von Cr⁵⁵

W. KÖHLER und K. KNOPF

Physik-Department der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. 20 a, 969—970 [1965]; eingegangen am 28. Mai 1965)

Bei einer systematischen Untersuchung über die Zerfallsenergien leichter Elemente hat KOESTLER¹ die Zerfallsenergie von Cr⁵⁵, die FLAMMERSFELD und HERR zu

¹ L. KOESTER, Z. Naturforsch. 9 a, 104 [1954].

² A. FLAMMERSFELD u. W. HERR, Z. Naturforsch. 7 a, 649 [1952].

1,5 × 11 mm² freigibt. Schickt man ein paralleles Lichtbündel durch die Zelle, so ist die von der Entmischung herrührende Ablenkung proportional dem Konzentrationsgradienten, und nach BIERLEIN³ gegeben durch

$$\frac{\partial c}{\partial \xi} = -\sigma \cdot \tau \cdot c_0 (1 - c_0) \left[1 - \frac{4}{\pi} (\sin \pi \xi) \cdot e^{-t/\theta} \right];$$

hierin ist c die Konzentration, ξ die reduzierte Zellenhöhe, σ der Soret-Koeffizient, τ die Temperaturdifferenz, t die Zeit und θ die charakteristische Zeit.

Für die Messung wird nur ein mittlerer Teil der Zelle durchstrahlt, die Ablenkung graphisch gegen $e^{-t/\theta}$ aufgetragen und für $t \rightarrow \infty$ extrapoliert.

Es wurden bei der Temperatur von 35,5° die binären Gemische

Cyclohexan – n-Heptan (○)

und 2,2,1-Bicycloheptan – n-Heptan (△)

untersucht (Abb. 2). In beiden Fällen reichert sich n-Heptan an der warmen Seite an, obgleich es das größere Molekulargewicht besitzt. Ein analoges Verhalten

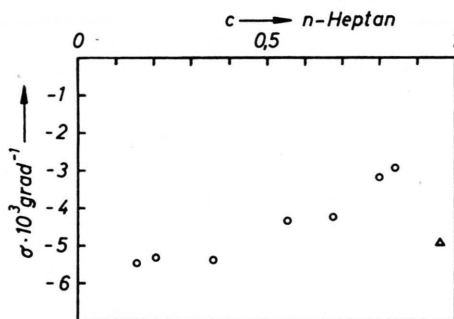


Abb. 2. Ergebnisse der Messungen (vgl. Text).

ist bei Benzol – n-Heptan beobachtet worden⁴. Dies hängt offenbar mit der großen Zahl von frei drehbaren Molekülgruppen in den Kettenmolekülen zusammen. Bei isotopen Molekülen und bei Systemen, die einer homologen Reihe angehören, geht jeweils das leichtere Molekül an die warme Seite.

Herrn K. SAHNER danke ich für die sorgfältige Anfertigung der Meßzelle.

⁴ J. A. BIERLEIN, C. R. FINCH u. H. E. BOWERS, J. Chim. Phys. 54, 872 [1957].

2,86 MeV bestimmt hatten², auf Grund eines Vergleichs mit V⁵², dessen β -Energie sowohl FLAMMERSFELD und HERR als auch KOESTER gemessen haben, auf 2,5 MeV korrigiert. Eine experimentelle Bestätigung für diesen Wert der β -Zerfallsenergie liegt aber noch nicht vor³.

Mit einer Meßanordnung zur Registrierung von Zählraten bei verschiedenen starken Absorbern⁴ wurden daher die β -Absorptionskurven folgender Isotope unter-

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Neue Serie, Gruppe I, Band 1, Springer Verlag, Berlin 1961, und Nuclear Data Sheets.

⁴ W. KÖHLER u. F. KNOPF, FRM-Bericht 65 [1965].