

NH_4TcO_4 cm^{-1}	TlTcO_4 cm^{-1}
925 (Sch)	918 (Sch)
900 (st)	905 (Sch)
840 (s) **	880 (st)
348 (m)	840 (ss) **
329 (st)	347 (m)
317 (st)	327 (st)
3200 (st)	332 (st)
1790 (s) *	
1410 (st)	
1390 (st)	

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen von NH_4TcO_4 und TlTcO_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^-), 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 Frequenzen⁸

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

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 TlTcO_4 im Bereich der TcO-Deformationsschwingungen, wobei für das NH_4TcO_4 nach der

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.

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

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 TlTcO_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 TlTcO_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 TlTcO_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 TlTcO_4 als auch beim NH_4TcO_4 auf, wobei jedoch eine nach der Site-Symmetrie mögliche Aufspaltung beim TlTcO_4 nicht erfolgt.

Auf die inneren Schwingungen des NH_4^+ im NH_4TcO_4 (Site-Symmetrie S_4) soll hier nicht näher eingegangen werden⁹. 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. GLEMSER danken wir sehr für sein Interesse und großzügige Unterstützung der Arbeit.

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. **20a**, 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 Zeit¹ 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 Versuchen², diese Störungen nach Möglichkeit zu vermeiden, liegt hier der Meßspalt in Richtung des Temperaturgradienten

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

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-

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



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 digitized 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.

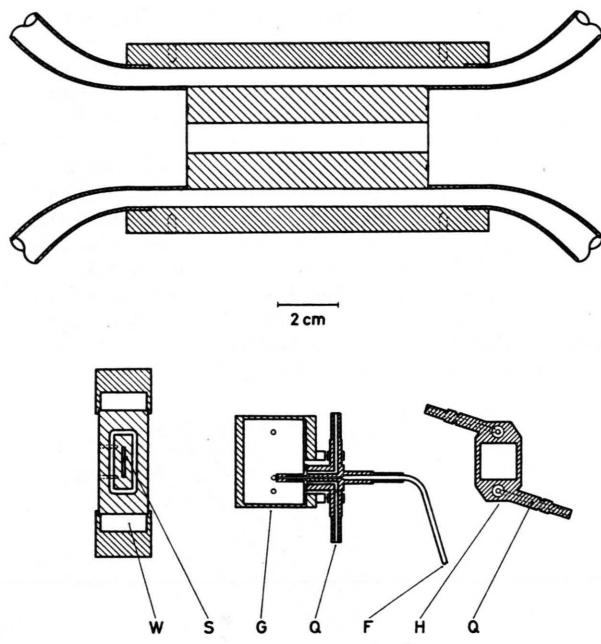


Abb. 1. Meßapparatur (vgl. Text).

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 abgedeckt durch eine Gummifläche in eine polierte Bohrung der Scheibe einzuführen und mit Quecksilber Q abgedichtet. 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. KOESTLER, Z. Naturforsch. **9 a**, 104 [1954].

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

$1,5 \times 11 \text{ mm}^2$ 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

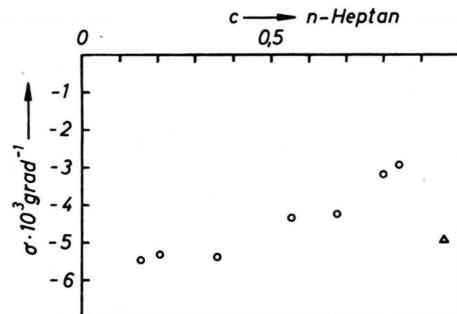


Abb. 2. Ergebnisse der Messungen (vgl. Text).

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].