

Bestimmung einer empirischen Formel zur Abschätzung der im ultravioletten Spektralbereich liegenden V_K -Absorptionsbande

B. PODSZUS

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 26 a, 1094—1095 [1971]; eingegangen am 14. April 1971)

An empirical relation has been found between the ionic radii of the crystal lattices and the ultraviolet absorption wavelengths of the V_K -centers. The relation is valid for V_K -centers formed in alkali halide crystals with NaCl structure as well as for ammonium halide crystals with CsCl structure.

Für F -Zentren (Elektronen in Halogenionenlücken) in Alkalihalogeniden gilt die von MOLLWO¹ empirisch gefundene Beziehung zwischen der Wellenlänge $\lambda(F)$, bei der das Maximum der Absorptionsbande des Farb-zentrums liegt, und der Gitterkonstanten a :

$$\lambda(F) = \text{const} \cdot a^2.$$

Die von KÄNZIG² gefundenen V_K -Zentren (durch ionisierende Strahlung in Festkörpern gebildete F_2^- , Cl_2^- , Br_2^- oder J_2^- -Molekülionenzentren) genügen einer so einfachen Relation nicht³.

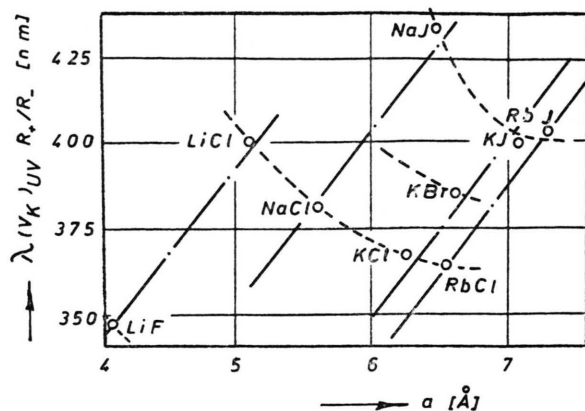
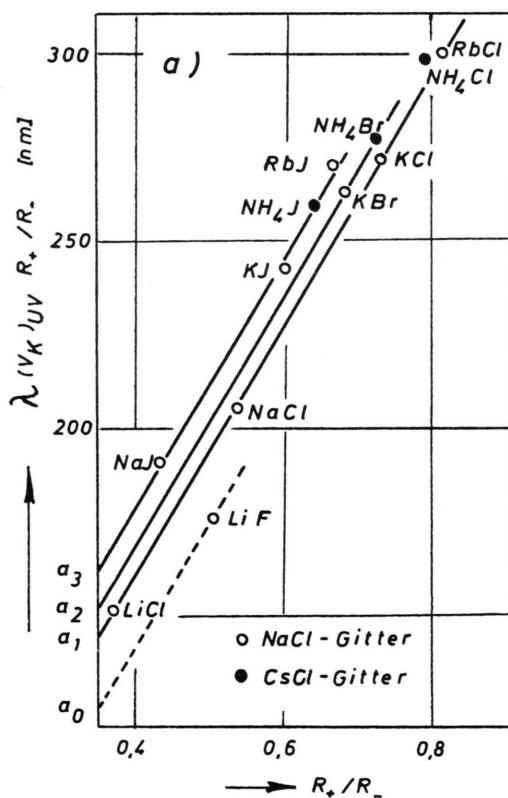


Abb. 1. Abhängigkeit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der ultravioletten V_K -Bande von der Gitterkonstanten.

In Abb. 1 wurde die gemessene Wellenlänge des Maximums der ultravioletten V_K -Absorptionsbande $\lambda(V_K)_{UV}$ in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a aufgetragen (vgl. Tab. 1). Aus der Darstellung geht hervor, daß sich $\lambda(V_K)_{UV}$ proportional zu dem Anionenradius R_- und umgekehrt proportional zu dem Kationenradius R_+ verhält. Demnach ist

$$\lambda(V_K)_{UV} = c_0 R_- / R_+.$$

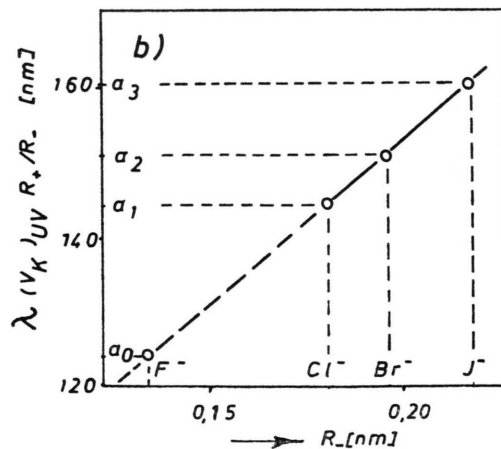


Abb. 2. Zur Darstellung der Gl. (1).

Sonderdruckanforderungen an B. PODSZUS, D-7800 Freiburg i. Br., Sundgaullee 4/420209.

¹ E. MOLLWO, Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl. **1931**, 97.

² W. KÄNZIG, Phys. Rev. **99**, 1890 [1955].

³ E. F. GUCKER, Helv. Phys. Acta **41**, 493 [1968].



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.

Der Proportionalitätsfaktor c_0 hängt noch von R_- ab: trägt man die Werte von $\lambda(V_K)_{UV} R_+/R_-$ über R_+/R_- auf, so erhält man die in Abb. 2 a dargestellten linearen Zusammenhänge. Der Abstand zweier Geraden ist proportional zur Änderung der Anionenradien (Abb. 2 b). In dem Bereich der vorgegebenen Ionenradien gilt also

$$\lambda(V_K)_{UV} R_+/R_- = a + c R_+/R_- ,$$

dabei ist nach Abb. 2 b:

$$a = c'' + c' R_- .$$

Nach $\lambda(V_K)_{UV}$ aufgelöst erhält man

$$\lambda(V_K)_{UV} [\text{nm}] = c + \frac{c' R_- + c'' R_-}{R_+} . \quad (1)$$

Die Konstanten c , c' und c'' können, z. B. durch Anpassung der Gl. (1) an drei experimentell bestimmte Werte für $\lambda(V_K)_{UV}$, ermittelt werden. Bei Anpassung der Gl. (1) an die gemessenen $\lambda(V_K)_{UV}$ -Werte von KJ (400 nm), NaCl (381 nm) und RbCl (365 nm) erhält man für $c = 334$ nm, $c' = 377$ und $c'' = -43$ nm.

Wie aus Tab. 1 (Spalten 2 und 3) zu ersehen ist, stimmt die mit Hilfe von Gl. (1) — unter Benutzung obiger Konstanten — berechnete spektrale Lage der V_K -Absorptionsbanden sowohl für Alkalihalogenide mit NaCl-Gitter als auch für Ammoniumhalogenide (CsCl-Gitter) verhältnismäßig gut mit den gemessenen Werten überein.

⁴ L. VANNOTTI, H. R. ZELLER, K. BACHMANN u. W. KÄNZIG, Phys. Kondens. Materie **6**, 51 [1967].

Tab. 1.

Kristall	$\lambda(V_K)_{UV}$ [nm]		Ionenradien ⁺⁺⁺ [Å]	
	beob. ⁺	ber. ⁺⁺		
LiF	348 ± 0,5	348		
LiCl	401 ± 0,5	401		
NaCl	381 ± 0,5	(381)	Li ⁺	0,68
KCl	367 ± 0,5	368	Na ⁺	0,97
RbCl	365 ± 0,5	(365)	K ⁺	1,33
NH ₄ Cl	375	368	Rb ⁺	1,47
KBr	385 ± 0,5	380	NH ₄ ⁺	1,43
NH ₄ Br	380	380		
NaJ	432 ± 7	425	F ⁻	1,33
KJ	400 ± 0,5	(400)	Cl ⁻	1,81
RbJ	405 ± 5	394	Br ⁻	1,96
NH ₄ J	400 ± 5	400	J ⁻	2,20

⁺ Für Alkalihalogenide wurden die gemessenen $\lambda(V_K)_{UV}$ Werte der Arbeit von GUCKER ³, für NH₄Cl und NH₄Br der von VANNOTTI, ZELLER, BACHMANN u. KÄNZIG ⁴ und für NH₄J eigenen Messungen ⁵ entnommen.

⁺⁺ Berechnet nach Gl. (1). Die Konstanten c , c' und c'' wurden durch Anpassung an die Meßwerte von NaCl, RbCl und KJ bestimmt.

⁺⁺⁺ D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. III, Springer-Verlag, Berlin 1970.

Herrn Dipl.-Phys. G. STÜHMER danke ich für viele förderliche Diskussionen.

⁵ Wird demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten von n-Octan — Benzol

H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1095—1096 [1971]; eingegangen am 8. April 1971)

The temperature dependence of the Soret effect is measured by an optical method. A special slit cell is used with the slit plane parallel to the direction of the temperature gradient.

Die Messung des elementaren Soret-Effekts läßt sich einwandfrei durchführen, wenn man störende Konvektionsströmungen in der Meßzelle vermeidet. Dies kann einmal dadurch erreicht werden, daß eine Abmessung des Meßvolumens sehr klein gemacht wird, andererseits läßt sich der kleine, bisher allgemein nicht beachtete Temperaturabfall am Zellenrand durch eine zusätzlich zugeführte kleine Wärmemenge auf Null zurückführen. Eine diese Umstände berücksichtigende Apparatur ist in vorhergehenden Arbeiten ¹ im einzelnen beschrieben worden.

Eine Verbesserung der Meßzelle wurde noch erzielt durch Fortfall der Quecksilberdichtungen. An ihrer Stelle wurden Indiumdichtungen eingeführt, bestehend aus millimeterstarken Vitonringen, die torusförmig mit Indiumfolie umkleidet waren. Die Füllstutzen wurden in die Zelle eingelötet und sind während der Messung mit einer Nadel ausgefüllt, so daß allein das streifenförmige Meßvolumen (80 × 10 × 0,34 mm) mit Flüssigkeit gefüllt ist. Durch eine Mikroheizung am äußeren Ende der Füllröhrchen wurde eine Wärmeableitung durch dieselben vermieden. Auf Grund dieser Änderungen entfallen so die Bohrungen in den optischen Glasscheiben.

Für das Gemisch n-Octan — Benzol (Molenbruch von Benzol 0,8) wurde der zeitliche Verlauf der Konzentrationsverschiebung in einem Temperaturgradienten von 5 °C/cm gemessen. Hieraus läßt sich in üblicher Weise der Soret-Koeffizient $\sigma = D'/D$ und der Diffusionskoeffizient D ermitteln. n-Octan reichert sich an der warmen Seite an. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Mit steigender Temperatur nimmt der Soret-Koeffizient etwas ab, aber nicht so sehr, daß ein Vorzeichenwechsel des Effekts im näheren Temperaturbereich zu

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. KORSCHING, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, Institut für Physik, D-8000 München 23, Föhringer Ring 6.

¹ H. KORSCHING, Z. Naturforsch. **24 a**, 444 [1969]; **20 a**, 968 [1965].