

eine Formel für die Zerfallskonstante an, aus der sich die Zerfallsenergie W als Funktion der relativen Häufigkeit des L-Einfangs n_L/n_K für verschiedene Verbotenheitsgrade berechnen läßt. In Tab. 1 sind die mit $n_L/n_K=1,35$ erhaltenen Zerfallsenergien aufgeführt.

Verbotenheitsgrad	1	2	3
Zerfallsenergie (MeV)	0,14	0,25	0,37

Tab. 1.

Bei der Berechnung wurden Dirac-Wellenfunktionen mit Slater-Abschirmungskonstanten benutzt. Da das Kernmatrixelement in die Formel von Marshak nicht eingeht, würde ein Vergleich der in Tab. 1 angegebenen Werte für die Zerfallsenergie mit einem genauen massenspektroskopischen Wert eine vom ft-Wert unabhängige Untersuchung des Übergangsverbots darstellen. Der Fehler von n_L/n_K verursacht eine Ungenauigkeit der Werte für W von etwa 10%. Der massenspektroskopische Wert $W=0,17 \pm 0,08$ MeV stimmt innerhalb seiner Fehlergrenzen mit den für ein- und zweifach verbotene Übergänge berechneten Werten überein.

Aus der Häufigkeit der γ -Strahlen läßt sich mit $W=0,17$ MeV der log ft-Wert des Übergangs be-

rechnen. Man erhält mit der Isotopenhäufigkeit des K^{40} von $1,19 \cdot 10^{-4}$ (l. c.²⁶) eine Zerfallskonstante von $\lambda=1,8 \cdot 10^{-18}$ sec⁻¹ und damit ein log ft=14,8, was einem zweifach verbotenen Übergang entspricht. Es ist jedoch bemerkenswert, daß nach dem Schalenmodell eine Spinänderung $\Delta I=2$ und Paritätswechsel zu erwarten ist, also ein einfach verbotener Übergang. Dem Grundzustand des A^{40} kommt die Konfiguration $(\nu f_{7/2})^2 (\pi d_{5/2})^{-2}$ oder $(\nu f_{7/2})^2 (\pi s_{1/2})^{-2}$ zu²⁷. Für den ersten angeregten Zustand ist hiernach der Spin 2 und gerade Parität zu erwarten²⁸. Der Grundzustand des K^{40} hat den Spin 4²⁹ und die Konfiguration $(\nu f_{7/2}) (\pi d_{5/2})^{-1}$, also ungerade Parität.

Wenn ein genauerer Wert für die Massendifferenz $Ca^{40}-A^{40}$ vorliegt, kann man mit Hilfe des hier bestimmten Verhältnisses n_L/n_K entscheiden, ob die obige Zuordnung von Spin und Paritäten fehlerhaft ist, oder ob das Kern-Matrixelement des Übergangs aus einem anderen Grunde, etwa wie beim β -Zerfall des C^{14} , abnorm klein ist.

Herrn Prof. Dr. O. Haxel danke ich für die Anregung zu der Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge, Herrn Dr. B. Stech für klärende Diskussionen.

²⁶ A. O. Nier, Phys. Rev. **77**, 789 [1950].

²⁷ ν = Neutron, π = Proton.

²⁸ G. Scharff-Goldhaber, Phys. Rev. **90**, 587 [1953].

²⁹ J. R. Zacharias, Phys. Rev. **60**, 168 [1941].

NOTIZEN

Die Dichte des schweren Wassers und die elektrolitische Anreicherung der Sauerstoffisotope

Von Pelle Isberg und Lennart Lundberg

Im Auftrag der AB Atomenergi, Stockholm, Schweden

(Z. Naturforschg. **9a**, 472–473 [1954]; eingeg. am 26. März 1954)

Tronstad und Brun¹ haben im Jahre 1938 die Dichte des schweren Wassers bestimmt und dabei gefunden

$$d_{20}^{20}(\text{a}) = 1,10737 \pm 0,00001 \text{ mit } O^{18} \text{ angereichert,}$$

$$d_{20}^{20}(\text{n}) = 1,10726 \pm 0,00001 \text{ nach Verbrennung des Deuteriums der obigen Probe mit atmosphärischem Sauerstoff.}$$

Sie haben angenommen, daß die unterschiedlichen Werte dadurch bedingt sind, daß O^{18} im Anreicherungsprozeß des Deuteriums mit angereichert wird, und sie haben so die Konstanten unter (1) in Tab. 1 berechnet.

¹ L. Tronstad u. J. Brun, Trans. Faraday Soc. **34**, 766 [1938].

Im April 1951 haben wir die Molverhältnisse O^{17}/O^{16} und O^{18}/O^{16} für norwegisches schweres Wasser bestimmt und dabei gefunden, daß die Anreicherung des O^{18} viel geringer ist (Tab. 1) als von Tronstad und Brun berechnet wurde. Wir haben erfahren², daß in der Fabrikation keine die schlechte Übereinstimmung erklärende Veränderung vorgenommen worden ist.

Die Bestimmung wurde mit einem Massenspektrometer in Kopenhagen an Sauerstoffgas ausgeführt. Das Leitungswasser in dieser Stadt wurde als Standard benutzt. Kürzlich haben die Herren K. E. Holmberg, R. Skjöldebrand und H. von Ubisch der AB Atomenergi die Bestimmung in Stockholm wiederholt und zwar mit CO_2 , das mit dem Wasser equilibriert worden war (Tab. 1). Sie haben auch mit Luftsauerstoff hergestelltes Wasser untersucht und so mit Hilfe von Niers Zahlenwert³ einen absoluten Wert für den O^{18} -Gehalt des Stockholmer Leitungswassers bekommen: $O^{18}/O^{16} = 0,001985 \pm 0,000004$.

² Herr Professor Jomar Brun, Trondheim. (Persönliche Mitteilung.)

³ A. O. Nier, Phys. Rev. **77**, 789 [1950].



	(1)	Isberg Lundberg	von Ubisch und Mitarb.
% Anreicherung des O^{18}	50	$10,5 \pm 0,5$	$14,3 \pm 0,5$
% Anreicherung des O^{17}		$5,4 \pm 1$	
Anreicherungsfaktor des O^{18}	1,036	1,008	
Anreicherungsfaktor des O^{17}		1,004	
Einfluß auf die Dichte des D_2O	0,00011	0,00002	

Tab. 1.

Der oben erwähnten Mitteilung nach ist die Bestimmung von d_{20}^{20} (a) wahrscheinlich die bessere der beiden Bestimmungen (1), denn ein wenig H kann leicht während der Verbrennung des Deuteriums in die Probe gekommen sein. Wir nehmen daher an, daß d_{20}^{20} (a) korrekt ist, und erhalten

$$d_{20}^{20}(n) = 1,10735 \pm 0,00001,$$

und mit dem Werte für die Dilatation $d_{25}^{25}(n) - d_{20}^{20}(n) = 0,000391$, l. c.⁴, weiter

$$d_{25}^{25}(n) = 1,10774 \pm 0,00001,$$

was mit einer Bestimmung von Kirshenbaum⁵,

$$d_{25}^{25}(n) = 1,10775 \pm 0,00003,$$

gut übereinstimmt und so eine weitere Stütze unserer obigen Annahme liefert.

Chang's und Wirtz's d_t^t -Bestimmungen^{6, 7, 8, 9} für D_2O mit normalem Sauerstoffisotopengehalt grün-

⁴ K. Stokland, E. Ronaef u. L. Tronstad, Trans. Faraday, Soc. **35**, 312 [1939].

⁵ I. Kirshenbaum, Physical Properties and Analyses of Heavy Water, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1951.

⁶ T. L. Chang u. L. H. Tung, Nature, Lond. **163**, 737 [1949].

den sich alle auf den $d_{20}^{20}(n)$ -Wert¹ und müssen daher mit 0,00009 erhöht werden. Tab. 2 gibt Chang's und Wirtz's Werte, korrigierte mittlere Werte und davon berechnete Werte für die Dichte $\rho(t)$.

t °C	l. c. ⁶ d_t^t	l. c. ⁸ d_t^t	l. c. ⁹ d_t^t	korrig. mittl. Werte d_t^t	$\rho(t)$ g/cm ³
20	1,10726	1,10726	1,10726	1,10735	1,10536
25	764	765	762	774	447
30	798	793	795	804	321
35	827	821	825	834	172
40	851	847	849	858	1,09994
45	871		868	879	795
50	888		885	896	570
60	913		910	922	060
70	933		927	939	1,08474
80	946		940	952	1,07883
90	954		950	961	112
100	960		957	968	1,06346

Tab. 2.

Densimetrische Bestimmungen des Deuteriums in konzentriertem schweren Wasser werden durch diese Änderung mit 0,1% beeinflusst. Dies ist von gewisser Bedeutung für Uranreaktoren, in denen die Konzentration von D_2O größer als 99,5% ist.

Die Analysen der Norsk Hydro haben durch den Fehler nicht gelitten, da man dort immer den Wert für d_{20}^{20} (a) benutzt.

⁷ T. L. Chang u. J. Y. Chien, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1709 [1941].

⁸ K. Wirtz, Naturwiss. **30**, 330 und Phys. Z. **43**, 465 [1942].

⁹ R. Schrader u. K. Wirtz, Z. Naturforschg. **6 a**, 220 [1951].

Magnetonzahl und Bandbesetzung der Heusler-Legierung Cu_2MnAl

Von E. Vogt

Physikalisches Institut der Universität
Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **9a**, 473—474 [1954]; eingeg. am 14. April 1954)

Die von Bader¹ entwickelte und kürzlich auch von Bader, Ganzhorn und Dehlinger² zusammenfassend dargestellte Theorie des Ferromagnetismus ermöglicht eine einfache Deutung des Sättigungsmoments der Heusler-Legierung Cu_2MnAl . Aus den Messungen von Heusler³ folgt (mit Extrapolation auf $T=0$) für den aus den vier Atomen gebildeten Gitterbaustein etwa die Magnetonzahl $p_B = 4,0$.

Die kub. raumzentrierte Phase gehört offenbar nicht zu den nur aus Übergangselementen gebildeten Phasen, deren kub. raumzentriertes Gitter nach Ganzhorn⁴ auf der homöopolaren Bindung der in den

unteren Teilbändern befindlichen d-Elektronen beruht, die mit denen der Nachbaratome antiparallel gekoppelt sind. Denn die obere Grenzzahl von d-Elektronen für die Stabilität des raumzentrierten Gitters liegt nach Ganzhorn bei 7. In der Phase Cu_2MnAl beträgt aber die Zahl der d-Elektronen pro Übergangsmetall-Atom 8,66, sofern man ein s-Elektron pro Atom annimmt. Die Heusler-Legierung ist vielmehr eine Hume-Rotherysche β -Phase, deren bevorzugte Valenzelektronenzahl pro Atom 1,5 ist. Diese Zahl ergibt sich gerade, wenn man dem Al 3, dem Cu und Mn je 1 Valenzelektron zuschreibt.

Das einwertige Mn^+ -Ion hat 4 d-Lücken; dem entspricht bereits die gemessene Magnetonzahl 4. Nach Baders Vorstellung aber ist die Bandbesetzung etwa folgendermaßen zu beschreiben. Jedes Mn-Atom ist in der geordneten Phase von 8 Cu-Atomen umgeben, die die Ecken des Würfels besetzen, in dessen Mitte das Mn-Atom sitzt. Zwischen benachbarten Cu- und Mn-Atomen kann sich also die antiparallele Spinkopplung

¹ F. Bader, Stuttgarter Diss. 1953; Z. Naturforschg. **8a**, 334 [1953].

² F. Bader, K. Ganzhorn u. U. Dehlinger, Z. Phys. **137**, 190 [1954].

³ O. Heusler, Ann. Phys., Lpz. **19**, 155 [1934].

⁴ K. Ganzhorn, Z. Naturforschg. **7a**, 291 [1952].

der unteren Teilbänder ausbilden. Verschmelzen nun auch die übrigen d-Elektronen zu gemeinsamen oberen Teilbändern, was nach Bader durch die Periodizität des Potentials im Überstrukturgitter erleichtert wird, so stehen für diese oberen Teilbänder noch 11/3 d-Elektronen pro Atom zur Verfügung. Die oberen Teilbänder sind also mehr als halb besetzt, so daß sich ein von 4/3 d-Lücken pro Atom herrührendes Sättigungsmoment von $4\mu_B$ für den Gitterbaustein Cu_2MnAl ergibt.

Nach dieser Darstellung erfolgt im Gitter vom Al zum Mn ein Elektronenübergang, wie er kürzlich von Friedel⁵ eingehend theoretisch untersucht wurde. Bei gleichmäßig angenommener räumlicher Konzentration der 1,5 s-Elektronen pro Atom und gemeinsam von Cu- und Mn-Atomen gebildetem d-Band errechnet sich folgende Ladungsverteilung:

	Al	Cu	Mn
Atomrumpf	+ 3	+ 2,33	- 1,66
Elektronengas	- 1,5	- 1,5	- 1,5
Atombereich	+ 1,5	+ 0,83	- 3,16

Das s-Elektronengas wird daher aus den Mn-Bereichen zu den Cu- und Al-Rümpfen hin ausweichen. Trotzdem behält das Gitter einen stark heteropolaren Charakter, wobei das Mangan Anion ist.

Ein Elektronenübergang von Al zu Mn findet übrigens auch in der Al-reichsten Phase der binären Reihe MnAl_6 statt. Aus magnetischen Messungen von Lingelbach⁶ folgt, daß in dieser Phase die d-Schale des Mangans von den Valenzelektronen des Al sehr weitgehend, wenn nicht vollständig aufgefüllt wird⁷. Es ist der gleiche Vorgang, der in der Heusler-Legierung zum Ferromagnetismus, bei MnAl_6 nahezu zum Diamagnetismus führt.

Hinsichtlich der hier vorgeschlagenen Deutung wäre die Bestimmung der Elektronendichteverteilung mittels röntgenographischer Fourier-Analyse und die Bestimmung der magnetischen Einzel-Atommomente mittels Neutronenbeugung von größtem Interesse.

⁵ J. Friedel, Ann. Phys., Paris; Thèses (Paris 1954).

⁶ R. Lingelbach, Marburger Diplomarbeit 1954.

⁷ E. Vogt, Appl. Sci. Res. 1954 (Borelius-Festheft).

Molecular Dipole Rotation and Association

From Mansel Davies

The Edward Davies Chemical Laboratories, Aberystwyth, Wales

(Z. Naturforschg. 9a, 474 [1954]; eingeg. am 17. April 1954)

A paper by Fischer and Fessler¹ is amongst the many interesting contributions which have recently appeared in this journal on the subject of dielectric absorption and its relation to molecular structure. These authors show from the relaxation times measured for aniline in CCl_4 that the dipole in this case is not rigidly fixed to the molecular framework, i. e. τ (effective) $<$ τ (rigid molecule). From the observed decrease of τ (effective) with increasing concentration in CCl_4 they conclude that, (i) a special mechanism operates to facilitate the dipole reorientation in the concentrated solutions and, further, (ii) "auf keinen Fall aber weist Anilin eine Assoziation auf, die zu den üblicherweise anzunehmenden langlebigen Komplexen führt, welche gegenüber der Wirkung des äußeren Feldes als kinetische Einheiten anzusehen sind".

It so happens that (ii), i. e. the association of aniline in CCl_4 , has been the subject of special study on the basis of infra-red absorptions². From these obser-

vations it has been concluded that association certainly occurs. Many years ago³ the present writer evaluated this association by measuring the distribution of aniline between water and CCl_4 over a range of concentrations and at a number of temperatures. The results are quantitatively represented⁴ by a dimerisation process, i. e. with the constant $K_2 = [\text{Monomer}]^2 / [\text{Dimer}] = 2,5$ g. mol./litre at 25°C., and $\Delta H_2 = 1930$ cal./g. mol. dimer. The former equilibrium constant means that at 1.0 molar in CCl_4 (mole fraction solute ≈ 0.10) only 65 per cent. of the aniline molecules are monomeric.

Conclusion (i) may also be unjustifiable on the basis of the relation used by Fischer in similar simple cases, i. e.

$$\tau \text{ (effective)} = \tau_f \cdot \mu_f^2 / \mu^2 + \tau_r \cdot \mu_r^2 / \mu^2; \mu^2 = \mu_f^2 + \mu_r^2,$$

where τ_f and τ_r , etc. refer to the rigid and rotating components of the dipole molecule. On association each molecular species will have its own values for μ_f , τ_f , μ_r , τ_r , so that the observed variation of τ (effective) with concentration may possibly be due to the differences in these factors, e. g. the hypothetical condition μ_f (dimer) = 0, τ_f (dimer) \approx τ_f (monomer) would qualitatively fit the present case.

¹ E. Fischer and H. Fessler, Z. Naturforschg. 8a, 168 [1953].

² N. Fuson, M-L. Josien, R.L. Powell and E. Uterback, J. Chem. Phys. 20, 145 [1952]; cf. also, W. Gordy, ibid. 7, 167 [1939].

³ 1941, unpublished, cf. Annual Reports chem. Soc. (London) 43, 6 [1946].

⁴ cf. E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc. 1940, 850.