

(1934). — <sup>3</sup>) HUETER, TH., and R. POHLMAN: Z. angew. Phys. 1, 405 (1949). — <sup>4</sup>) BREAZEALE, M. A., and E. A. HIEDEMANN: J. Acoust. Soc. Amer. 30, 751 (1958). — <sup>5</sup>) RAMAN, C. V., and N. S. NATH: Proc. Indian Acad. Sci. 2, 406 (1935).

#### Bestimmung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Scandium-Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ und des Quadrupolmomentes des $Sc^{45}$ -Kernes

Mit einer Atomstrahlresonanzapparatur wurde die Hyperfeinstruktur (Hfs) der beiden Grundzustände  $^2D_{3/2}$  und  $^2D_{5/2}$  (Elektronenkonfiguration  $3d4s^2$ ) des  $Sc^{45}$ -I-Spektrums untersucht. Zum Nachweis diente ein Universaldetektor.

Nach optisch-interferometrischen Messungen<sup>1)</sup> ist die Kerndrehimpulsquantenzahl des  $Sc^{45}$ -Kernes  $I = 7/2$ . Die beiden Grundzustände  $^2D_{3/2}$  und  $^2D_{5/2}$  spalten also in 4 bzw. 6 Hfs-Terme  $W_F$  auf. Bei festem Magnetfeld zwischen 1 und 10 Gauss wurden Hochfrequenzübergänge vom Typ  $\Delta F = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$  und 0 zwischen Zeemantermen verschiedener Hfs-Zustände vermessen. Aus den gemessenen Frequenzen konnten durch Extrapolation auf das Magnetfeld  $H = 0$  die folgenden 5 Hfs-Intervalle bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \text{im } ^2D_{3/2}\text{-Term} \quad W_{F=5} - W_{F=4} &= (1328,96 \pm 0,1) \text{ MHz} \\ W_{F=4} - W_{F=3} &= (1085,772 \pm 0,015) \text{ MHz} \\ \text{im } ^2D_{5/2}\text{-Term} \quad W_{F=6} - W_{F=5} &= (635,003 \pm 0,05) \text{ MHz} \\ W_{F=5} - W_{F=4} &= (543,841 \pm 0,05) \text{ MHz} \\ W_{F=4} - W_{F=3} &= (444,652 \pm 0,05) \text{ MHz} \end{aligned}$$

Die magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolwechselwirkungskonstanten ergeben sich aus diesen Abständen zu:

$$\begin{aligned} a_{3/2} &= (269,560 \pm 0,02) \text{ MHz}, \quad b_{3/2} = -(26,37 \pm 0,1) \text{ MHz} \\ a_{5/2} &= (109,034 \pm 0,01) \text{ MHz}, \quad b_{5/2} = -(37,31 \pm 0,1) \text{ MHz} \end{aligned}$$

Eine Aussage über die magnetische Oktupolwechselwirkungskonstante  $c_{5/2}$  ist bei der vorliegenden Meßgenauigkeit nicht möglich ( $c_{5/2} = -(3,5 \pm 35) \text{ kHz}$ ).

Das Verhältnis der beiden  $a$ -Werte weicht um 6% von dem für einen ungestörten  $^2D$ -Zustand theoretisch zu erwartenden Verhältnis ab. Diese Abweichung dürfte durch Beimischung höherer Elektronenzustände infolge Konfigurationsmischung zu erklären sein. Das Verhältnis der  $b$ -Faktoren stimmt bis auf 1% mit dem theoretisch zu erwartenden Verhältnis überein. Bei ungestörten Elektronenzuständen läßt sich das elektrische Kernquadrupolmoment  $Q$  aus den gemessenen  $a$ - und  $b$ -Faktoren nach

$$Q_J = \frac{b_J}{a_J} \frac{g_I \mu_K \mu_B}{e^2} \cdot \frac{F_I}{R_I} \cdot \frac{2J+2}{2J-1} \cdot \frac{2l(l+1)}{J(J+1)} \quad ^2)$$

unter Benutzung des aus Kerninduktionsmessungen<sup>3)</sup> bekannten Wertes für  $g_I$  berechnen. Im vorliegenden Fall ergeben sich nach dieser Formel wegen der Konfigurationsmischung für das Quadrupolmoment aus den  $a$ - und  $b$ -Faktoren der beiden Terme die folgenden um 5% voneinander abweichenden Werte:

$$Q_{3/2} = -(0,2156 \pm 0,001) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$Q_{5/2} = -(0,2254 \pm 0,001) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

Als vorläufigen Wert für das Quadrupolmoment des  $Sc^{45}$  möchten wir daher — vorbehaltlich einer genaueren Diskussion der Konfigurationsmischung — angeben:

$$Q(Sc^{45}) = -(0,22 \pm 0,01) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Sternheimerkorrekturen wurden hierbei nicht berücksichtigt.

I. Physikalisches Institut der Universität, Heidelberg

G. FRICKE\*), H. KOFFERMANN, S. PENSELIN  
und K. SCHLÜPMANN

Eingegangen am 27. November 1958

\*) Jetzt Institut für technische Kernphysik der Technischen Hochschule, Darmstadt.

<sup>1</sup>) SCHÜLER, H., u. TH. SCHMIDT: Naturwiss. 22, 758 (1934). — KOFFERMANN, H., u. E. RASMUSSEN: Z. Physik 92, 82 (1934). — <sup>2</sup>) Vgl. z. B. KOFFERMANN, H.: Kernmomente, II. Aufl. Frankfurt 1956. — <sup>3</sup>) HUNTEN, D. M.: Physic. Rev. 78, 806 (1950).

#### Röntgenographische Untersuchungen an $ZnCl_2$

Nach Untersuchungen von BRUNI und FERRARI<sup>1)</sup> soll das  $ZnCl_2$  im C 19-( $CdCl_2$ -) Typ kristallisieren (Zn oktaedrisch von 6 Cl umgeben). Andererseits unterschied BASSET u. Mit-

arb.<sup>2)</sup>,<sup>3)</sup> vier Modifikationen des  $ZnCl_2$ ; die entsprechenden Versuche wurden wiederholt und die erhaltenen Kristallarten röntgenographisch identifiziert. Es ergab sich für die drei von uns bisher erhaltenen Modifikationen:

Mod.	aus Lösung	aus Schmelzen
1	tetragonale Bipyramiden, optisch sehr schwach zweiachsig, negativ; vorzügliche Basisspaltbarkeit. Diese Modifikation trat nur selten auf	bislang nicht erhalten
2	plattig ausgebildete Kristalle, meist pseudo-hexagonale Drillinge, optisch zweiachsig positiv	entsteht bei langsamer Abkühlung
3	lang- oder kurzprismatische Kristalle, optisch zweiachsig positiv. Diese Kristalle überwiegen mengenmäßig	entsteht bei rascher Abkühlung

Nach unseren Untersuchungen stimmt keines der Debye-Scherrer-Diagramme der aufgeführten Modifikationen mit dem von BRUNI und FERRARI angegebenen befriedigend überein; ob es sich dabei um das Diagramm einer uns bisher entgangenen Modifikation handelt, ist noch ungeklärt.

Sicher ist jedoch, daß weder das von BRUNI und FERRARI angegebene Diagramm noch irgendeins der oben aufgeführten Modifikationen mit dem C 19-Typ verträglich ist. Damit ist die Frage nach der Koordination des Zn im  $ZnCl_2$  offen.

Die Aufklärung der Kristallstrukturen der in der Tabelle unter 2 und 3 aufgeführten Modifikationen ist im Gange.

Die Struktur des tetragonalen  $ZnCl_2$  (1 in obiger Tabelle) wurde bestimmt.

Einkristall- und Pulveraufnahmen der üblichen Art ergaben: Laue-Symmetrie höchstwahrscheinlich  $\frac{4}{m}$ - $D_{4h}$ .

$$a_0 = 3,70 \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad c_0 = 10,6 \pm 0,1 \text{ \AA}, \quad c/a = 2,86.$$

Die gefundenen Auslöschungen sind bei Annahme eines Symmetriezentrums — die Prüfung auf Pyroelektrizität ergab keinen Effekt — charakteristisch für die Raumgruppe  $P4_2/nmc-D_{4h}^{15}$ . Raumgruppe und Achsenverhältnis machten es wahrscheinlich, daß die Struktur mit dem C 13-( $HgJ_2$ -) Typ<sup>4)</sup> ( $Zn$  tetraedrisch von 4 Cl umgeben) isotyp ist. Im C 13-Typ sind für das  $ZnCl_2$  die Punktlagenbesetzungen:

$$Zn: 0 \ 0 \ 0; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

$$Cl: 0 \ \frac{1}{2} \ z; \ \frac{1}{2} \ 0 \ \bar{z}; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} + z; \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} - z.$$

Die mit dem Idealparameter  $z_{Cl} = \frac{1}{8}$  berechneten Intensitäten ergeben eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten. Das beobachtete Achsenverhältnis  $c/a = 2,86$  kommt dem idealen (2,83) sehr nahe. Der ausgeprägte Schichtcharakter der Struktur erklärt die negative Doppelbrechung und die vorzügliche Basisspaltbarkeit.

Mit der Koordinationszahl 4 für das Zn und einem Zn-Cl-Abstand von etwa 2,26 Å ist die Koordination des Zn in dieser  $ZnCl_2$ -Modifikation gleich der in den bisher bekannten Alkalichlorozinkaten.

Mineralogisches Institut der Universität, Marburg/Lahn

BRUNO BREHNER

Eingegangen am 5. Dezember 1958

<sup>1</sup>) BRUNI, G., u. A. FERRARI: Rend. Accad. Naz. Lincei 4, 10 (1926). — <sup>2</sup>) BASSET, H., u. H. H. CROUCHER: J. Chem. Soc. [London] 1930, 1784. — <sup>3</sup>) BASSET, H., u. W. L. BEDWELL: J. Chem. Soc. [London] 1931, 2479. — <sup>4</sup>) Strukturbericht 1, 177 (1931).

#### $BeSiN_2$ , eine neue Verbindung mit Wurtzitstruktur

Vor einiger Zeit berichtete C. H. L. GOODMAN<sup>1)</sup> über eine neue Gruppe von Verbindungen mit Chalkopyritstruktur der Zusammensetzung  $A^{II}B^{IV}X_2$ . Es kann  $A^{II} = Zn, Cd$ ;  $B^{IV} = Si, Ge, Sn$  und  $X = As, P$  sein. Diese Gruppe leitet sich von den III-V-Verbindungen her, wenn man formal zwei  $Me^{III}$  durch je ein  $Me^{II}$  und ein  $Me^{IV}$  ersetzt. Dabei bleibt das Verhältnis Valenzelektronen: Atomen konstant gleich 4. Die Metallatome treten in geordneter Verteilung auf, so daß sich eine Überstruktur des Zinkblendegitters bildet. Diese Beziehung zu den III-V-Verbindungen ist nicht auf obige Elemente beschränkt: Es zeigt sich, daß die Verbindung  $BeSiN_2$  existiert, die in Analogie zu den Nitriden des Aluminiums, Galliums und Indiums im Wurtzittyp kristallisiert. Zur Herstellung der Verbindung werden stöchiometrische Mengen der binären Nitride vermahlen, zu Pillen gepreßt und im Ammoniakstrom auf 1750 bis 1800°C erhitzt. Als Tiegelmateriale wird Bornitrid verwendet.