

Photometrische Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeiten mit dem Massenspektrographen

Von Dr. H. Ewald, KWI. für Chemie, Tübingen

Neben dem elektrometrischen Verfahren zur Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeiten mit dem Massenspektrographen führt auch der andere Weg zum Ziel, daß man das Spektrum der Ionenströme in üblicher Weise auf einer Photoplatte auffängt und aus den erhaltenen Schwärzungen auf die relativen Häufigkeiten zu schließen sucht. Daß diese auf den ersten Blick umständlicher und ungenauer erscheinende Methode dennoch eine gewisse Bedeutung besitzt, hat unter anderem einen historischen Grund. Sehr viele der ersten Häufigkeitsbestimmungen wurden nämlich von Aston in seinen nur für Photoplatte eingerichteten Präzisionsapparaten erhalten. Späterhin genügten diese Messungen nicht mehr den zu stellenden Genauigkeitsanforderungen und sie wurden nach und nach durch die zuverlässigeren elektrometrischen Ergebnisse von Nier u. a. ersetzt. Die grundsätzliche Schwierigkeit bei Verwendung der Photoplatte liegt darin, daß sich kein allgemeingültiger mathematischer Zusammenhang zwischen aufgefallener Ionenstromintensität und beobachtbarer Plattenschwärzung angeben läßt, diese Funktion ist von schwer kontrollierbaren Variablen abhängig und von Platte zu Platte verschieden. Nur die Gültigkeit des sog. Reziprozitätsgesetzes glaubte man annehmen zu dürfen. Dies Gesetz besagt, daß auf ein und derselben Platte gleiche Schwärzungen dann erhalten werden, wenn nur das Produkt aus Ionenstromintensität und Belichtungszeit das gleiche ist. Es diente Aston als Grundlage seiner Meßmethode, seine Allgemeingültigkeit ist aber durch eine neuere Untersuchung ebenfalls in Frage gestellt.

Gewisse Vorteile der photographischen Methode – große Empfindlichkeit, leichte Handhabung besonders für Serienuntersuchungen u. a. m. – rechtfertigen nun aber doch deren weitere Verwendung, besonders da sich die erreichbare Meßgenauigkeit so steigern ließ, daß sie nun mit der der elektrometrischen Methode vergleichbar ist. Zu diesem Zweck wird zugleich mit dem zu untersuchenden Element das Spektrum eines geeigneten isotopenreichen Vergleichselementes aufgenommen¹⁾. Die relativen Isotopenhäufigkeiten dieses Eichelementes müssen aus anderen zuverlässigen Messungen genau bekannt sein. Dann erhält man aus diesen Zahlen (als Abszissen aufgetragen) und aus den Photometerausschlägen der betreffenden Linien (als Ordinaten) für jede einzelne Aufnahme eine Art „Schwärzungskurve“, aus der man dann mittels der Photometerausschläge für die Isotopenlinien des zu bestimmenden Elementes die Relativzahlen der gesuchten Häufigkeiten direkt entnehmen kann. Dazu ist es nur notwendig, daß man die Intensitäten beider Elemente so aufeinander abstimmt, daß das zu bestimmende Element innerhalb des durch die Schwärzungskurve des Eichelementes gegebenen Schwärzungsbereiches liegt. Auf diesem Wege wurden die relativen Häufigkeiten des Elements Hafnium bestimmt und dabei das Verfahren gleichzeitig sorgfältig geprüft. Es wurden nacheinander die fünf Eichelemente Osmium, Krypton, Xenon, Zink und Quecksilber verwendet und festgestellt, daß die damit erhaltenen Ergebnisse untereinander keine größere Abweichung zeigen, als nach ihren aus der verhältnismäßig geringen Streuung der Einzelmessungen berechneten wahrscheinlichen Fehlern zu erwarten ist.

Bild 1 zeigt als Beispiel unten zwei vergrößerte Ausschnitte aus einer solchen Aufnahme. Links das Vergleichselement Krypton und die Linien des doppelt geladenen Hafniums und rechts die des einfach geladenen Hafniums. Darüber sind die zugehörigen Photometerkurven wiedergegeben. In der Mitte findet sich die mit Hilfe der Kr-Linienhöhen und den zugehörigen bekannten Häufigkeitszahlen konstruierte Eichkurve, die Eichpunkte sind durch Kreise angegeben. Die Kreuze entsprechen den doppelt- bzw. einfachgeladenen Hafnium-Isotopen, die zugehörigen durch gestrichelte bzw. strichpunktisierte Linien angegebenen Abszissen geben

die gesuchten Häufigkeitszahlen. Aus den so bestimmten relativen Häufigkeiten der Hafnium-Isotope ergibt sich unter Verwendung eines Packungsanteils von + 0,2 ein chemisches Atomgewicht von $178,50 \pm 0,02$. Auf die gleiche Weise wurden dann die Häufigkeiten von sechs weiteren Elementen bestimmt. Die resultierenden Atomgewichte sind im Vergleich zu den letzten chemischen Messungen und den Werten der Int. Tabelle in Tab. 1

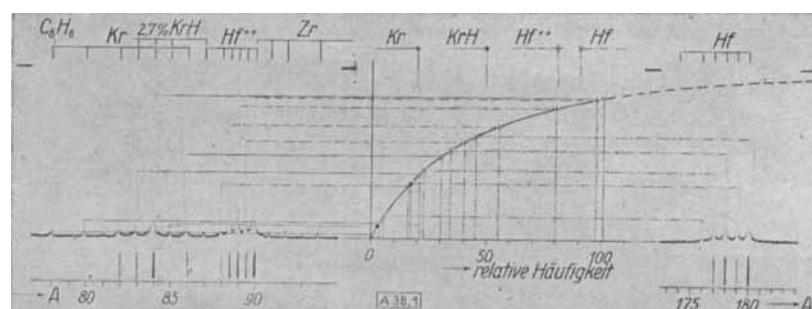


Bild 1

Die Methode der Eichelemente, Konstruktion der Eichkurve. Im Beispiel Krypton als Eichelement und Hafnium als Meßelement. (Von den schwachen Störlinien KrH und Zr und deren Korrektur sei hier abgesehen.)

angegeben. Das Ergebnis für Kupfer weicht erheblich von dem Wert der Int. Tabelle ab, konnte aber durch eine daraufhin von Höngschmid unternommene chemische Neubestimmung (63,542)

	Int. Tab.	Letzte chem. Messung	Massenspektrographische Neumessung
Hf	178,6	178,6	178,50 (Mattauch u. Ewald) ¹⁾
Cu	63,57	63,542	63,53
Ru	101,7	101,08	101,035 (Ewald) ²⁾
Ni	58,69	58,69	58,662
W	183,92	183,920	183,853
Nd	144,27	144,271	144,271 (Mattauch u. Scheld) ³⁾
Sm	150,37	150,375	150,43

Tabelle 1
Chemische Atomgewichte

bestätigt werden⁴⁾. Beim Ruthenium stand eine neuere Messung von Gleu u. Rehm (101,08)⁵⁾ in Widerspruch mit der Int. Tabelle, wird aber durch die jetzige massenspektrographische Bestimmung innerhalb der Fehlertoleranz als richtig erkannt. Als Eichelemente wurden beim Kupfer Krypton und Zink, beim Ruthenium Cadmium verwendet. Zuvor wurde aber zur weiteren Kontrolle der Methode der Versuch gemacht, die beiden Eichelemente Cadmium und Zink gegeneinander zu vermessen. Mit Zink als Eichelement und Cadmium als Meßelement wurden für die relativen Häufigkeiten der Cadmium-Isotope Werte gefunden, die in sehr guter Übereinstimmung mit den von Nier erhaltenen Zahlen stehen, wie Tab. 2 zeigt:

Massenzahl	106	108	110	111	112	113	114	116
Nier ...	1,4	1,0	12,8	13,0	24,2	12,3	28,0	7,3
Cd (Zn) ...	1,2	0,7	12,8	13,0	24,2	12,2	28,9	7,0

Tabelle 2
Zn-Cd-Vergleich
Prozentuelle Häufigkeiten

Dies nur als Beweis für die Zuverlässigkeit des Verfahrens, das weder irgendeine theoretische Annahme über die Schwärzungsfunktion der verwendeten Photoplatte noch eine besonders konstante Ionenquelle erfordert.

In der sehr ausführlichen Hafnium-Untersuchung konnte gezeigt werden, daß die Genauigkeit der neuen Methode dem elektrometrischen Verfahren ebenbürtig ist. Das gilt allerdings nur mit einer gewissen Einschränkung: Daß nämlich die zu messenden

¹⁾ Z. Physik 122, 487, 686 [1944].

²⁾ Noch unveröffentlicht.

³⁾ O. Höngschmid u. Th. Johannsen, Naturwiss. 31, 548 [1943].

⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 235, 352 [1938].

„Linienverhältnisse“, das sind die Verhältnisse der gesuchten relativen Häufigkeiten, nicht allzusehr von 1 verschieden sind, d. h. die Bestimmung von seltenen neben häufigeren Isotopen kann nur mit geringerer Genauigkeit erfolgen. Der Grund hierfür ist darin

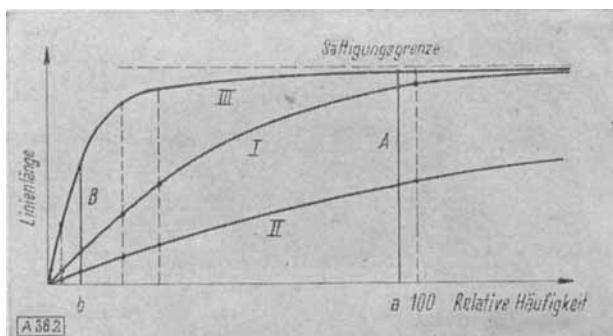


Bild 2

Zur Bestimmung seltener Isotope. Aussehen einer Eichkurve, schematisch, mit verschiedenen Belichtungszeiten hintereinander aufgenommen. Bei Verwendung einer konstanten Ionenquelle erscheinen zwei Meßlinien A und B in allen drei Fällen bei den gleichen Abszissenwerten.

zu suchen, daß zwei Linien des zu bestimmenden Elements von sehr verschiedener Häufigkeit nicht gleichzeitig im optimalen Bereich der Schwärzungskurve erhalten werden können. Die intensivere Linie wird dann zu weit in das Sättigungsgebiet der Kurve zu liegen kommen, während die andere zu schwach zur genauen Messung erscheinen muß. In einer Erweiterung unseres Verfahrens²⁾ wurde daher der Versuch gemacht, auch für solche extremen Linienverhältnisse gleich große Meßgenauigkeit zu erlangen. Die Voraussetzung, ohne irgendwelche Annahmen über die Schwärzungsfunktion der Photoplatte auszukommen, sollte dabei wiederum erfüllt bleiben; als gewisse Einschränkung gegenüber dem Bisherigen mußte dagegen eine konstante Ionenquelle vorausgesetzt werden, d. h. es sollten sich während der Aufnahmen einer Platte die Ionenstromintensitäten von Eichelement und Meßelement nicht merklich gegeneinander verschieben. Dann ist es an sich gleichgültig, ob die Relativzahlen der Häufigkeiten für zwei zu bestimmende Meßlinien ein und denselben Aufnahme entnommen werden oder zwei auf der Platte benachbarten. Bild 2

zeigt schematisch das Aussehen einer Eichkurve bei drei verschiedenen Belichtungszeiten, die Krypton-Eichpunkte durch gestrichelte Ordinaten angedeutet. Unter der gemachten Voraussetzung erscheinen zwei verschiedene Meßlinien A und B in allen drei Fällen bei den gleichen Abszissenwerten. Damit ergibt sich die Möglichkeit, auf einer Platte eine Serie von Aufnahmen abwechselnd kurz und lang zu belichten in der Weise, daß im einen Fall die Intensität der starken Linie sich im optimalen Bereich der Schwärzungskurve befindet, im anderen Fall die Intensität der schwachen Linie. Dann kann man die eine Relativzahl aus der Eichkurve der einen Aufnahme, die zweite aus der anderen entnehmen. Der Quotient beider ergibt dann das gesuchte Linienverhältnis. Zur Probe wurden die beiden seltenen Xenon-Isotope 124 und 126 im Verhältnis zu ^{128}Xe ausgemessen (Bild 3), und es zeigte sich, daß die prozentuelle Streuung der Einzelergebnisse nun nicht mehr über die Größenordnung hinausging, wie sie sonst bei der Bestimmung von Linienverhältnissen der Größenordnung 1 gefunden

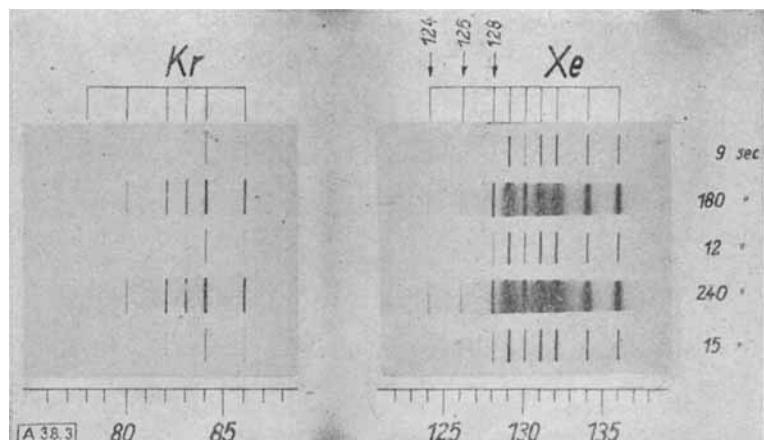


Bild 3
Aufnahme zur Bestimmung der seltenen Xenon-Isotope. Krypton als Eichelement.

wurde. Damit war auch diese Methode als brauchbar erwiesen und wurde daraufhin bei der Bestimmung der relativen Häufigkeiten der Nickel-Isotope mitverwendet.

Eingeg. am 10. Febr. 1945 [A 38].

Entstehung und Deutung wichtiger organischer Trivialnamen

II. Mehrkernige isocyclische Kohlenwasserstoffe

Von Dr. CHRISTIAN WIEGAND, Wuppertal-Elberfeld

Auf die Benzolkohlenwasserstoffe sollen nun die mehrkernigen Kohlenwasserstoffe folgen^{*)}). Durch Vereinigung zweier Benzolkerne erhalten wir das Naphthalin. Hierzu bemerkte Hinsberg¹⁾:

„Es erscheint zweckmäßig, für letztere Bindungsart einen besonderen Ausdruck zu gebrauchen; ich schlage, einer Anregung Herrn Prof. Volhards folgend, den Ausdruck „Annellierung“ (von anellus, kleiner Ring) vor. Im Naphthalin wären also zwei Benzolkerne anelliert . . .“.

Die Annellierung eines weiteren Benzolringes kann nun auf zweierlei Weise erfolgen. Einmal können die Mittelpunkte der drei Ringe auf einer Geraden liegen, wie beim Anthracen. Hinsberg nennt diesen Vorgang „lineare Annellierung“. Andererseits können die Verbindungslinien der Mittelpunkte einen Winkel bilden: „angulare Annellierung“ (angulus= Winkel)^{1a)}.

Als zusammenfassenden Begriff beider Arten von Annellierung hat Clar auf Vorschlag von Bredereck²⁾ den Ausdruck „kata-kondensierte“ Kohlenwasserstoffe ($\chi\alpha\tau\alpha$ = längs) eingeführt; bei ihnen gehören gewisse C-Atome höchstens zwei Ringen an. Im Gegensatz zu diesen gehören u. a. Pyren und Perylen zu den „perikondensierte“ Kohlenwasserstoffen ($\pi\epsilon\pi\acute{\epsilon}$ = ringsum)³⁾, in denen gewisse C-Atome drei Ringen angehören.

^{*)} Vgl. diese Ztschr. 60, 109 [1948].

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 319, 259 [1912].

^{1a)} Anmerkung des Herausgebers: Es wäre wünschenswert, wenn diese Schreibweise mit doppeltem *n* (von *anellus ad annellum* zusammengezogen) wieder allgemein angenommen würde. Bei Annellierung fehlt der Begriff „ad“.

²⁾ E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1941, S. 7.

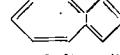
³⁾ Der Ausdruck „Perl“ wurde erstmals von Bamberger vorgeschlagen für die 1,8-Substitution des Naphthalins, vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 241 [1887].

Im Vorstehenden tritt der Begriff der „kondensierten“ Systeme auf. Er wurde 1865 von A. v. Baeyer⁴⁾ eingeführt.

„Unter Condensation versteht man die Vereinigung mehrerer gleichartiger Moleküle mit oder ohne Austritt eines Teiles ihrer Bestandteile. Eine solche Vereinigung kann bei organischen Körpern zweierlei Art sein, entweder bleiben die kohlenstoffhaltigen Gruppen durch Zwischenlagerung anderer Elemente getrennt, oder sie verbinden sich zu einer neuen mehr Atome Kohlenstoff enthaltenden Gruppe“.

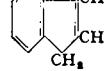
In der folgenden Zusammenstellung werden Trivialnamen fehlen; die große Zahl gestattet nicht, sie alle aufzunehmen.

Azulen. Im Jahre 1863 findet sich folgende Notiz⁵⁾ in den Comptes Rendus:



„M. Sept. Piesse adresse de Londres une note sur le produit qu'il a obtenu dans la distillation de l'huile essentielle de camomille, et qu'il désigne sous le nom d'azulène, a cause de sa couleur franchement bleue“. (azur = himmelblau).

Inden. Über diesen Kohlenwasserstoff berichten A. v. Baeyer und W. H. Perkin jun.⁶⁾:



„Deckt man sich im Indol nämlich die Imidgruppe durch Methylen ersetzt, so gelangt man zu der Formel eines noch nicht dargestellten Körpers, den wir Indonaphthen nennen wollen und der zum Indolin in derselben Beziehung steht wie das Naphthalin zum Chinolin“.

Diese Bezeichnung verkürzt dann 1888 Roser⁷⁾ zu dem heute gebräuchlichen Ausdruck Inden.

⁴⁾ Z. Chemie 1865, 313; vgl. auch v. Baeyer: Gesammelte Werke I XXXI.

⁵⁾ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 57, 1016 [1863].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 122 [1884].

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 247, 132 [1888].