

Neuere Entwicklungen in der Massenspektroskopie

Von H. HINTENBERGER¹, Mainz

A. Einleitung

WIEN konnte schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts aus der Ablenkung der Kanalstrahlen in elektrischen und magnetischen Feldern Schlüsse auf die Massen der im Strahl enthaltenen Teilchen ziehen. 1910 hat dann THOMPSON seinen Parabel-Spektrographen gebaut, der als Vorläufer des Aston'schen Massenspektrographen und des Dempster'schen Massenspektrometers anzusehen ist, aus denen sich die heute in der Massenspektroskopie üblichen Instrumente entwickelt haben. Diese Instrumente dienen dazu, Substanzen auf ihre atomare und molekulare Zusammensetzung zu untersuchen. Dabei werden von den Versuchsproben Ionen erzeugt, die durch die Einwirkung elektrischer und magnetischer Felder im Vakuum nach Teilchen verschiedener Masse getrennt werden. Diese Trennung kann auf sehr viele verschiedene Arten geschehen, und obwohl sich in Anlehnung an die von ASTON und DEMPSTER gebauten Apparate Grundtypen herausgebildet haben, nach denen bereits käufliche Instrumente für massenspektroskopische Untersuchungen hergestellt werden, sind noch immer Apparate und Methoden in lebhafter laboratoriumsmässiger Entwicklung, um die Leistungsfähigkeit der Instrumente den immer sich steigernden Anforderungen anzupassen. Wir wollen zunächst auf die in der Massenspektroskopie zur Zeit verwendeten Apparate näher eingehen².

B. Apparate

I. Ionenquellen². Zunächst müssen bei einer massenspektroskopischen Untersuchung von der Versuchssubstanz Ionen erzeugt werden. Es gibt dazu eine Reihe verschiedener Verfahren. Befindet sich die Versuchssubstanz in *gasförmigem Zustand*, so lässt man sie durch eine dünne Kapillare, die den zu raschen Abfluss der Gasprobe aus dem Vorratsgefäss verhindert, in die Ionenquelle einströmen, die mit der evakuierten Versuchsapparatur verbunden ist. Ständig laufende

Diffusionspumpen halten das Hochvakuum in der Apparatur dauernd aufrecht. Das Gas gelangt dann in den Ionisierungsraum und kann dort auf verschiedene Arten ionisiert werden. Am häufigsten geschieht das durch *Elektronenstoss*. Dabei werden Elektronen von einem elektrisch geheizten Wolframfaden *W* (Abb. 1) emittiert und durch eine Gleichspannung von etwa 100 V zum Blechkästchen *K* beschleunigt. Der Schlitz *S*₁ blendet einen feinen Elektronenstrahl aus, der den vom Kästchen *K* eingeschlossenen Ionisierungsraum

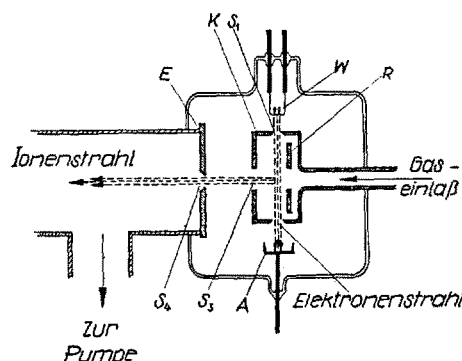


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Elektronenstoss-Ionenquelle.

durchläuft und dabei durch Zusammenstöße mit dem Versuchsgas positiv geladene Ionen bildet. Durch die Elektrode *R*, die sich auf einer kleinen positiven Spannung gegenüber dem Blechgehäuse *K* befindet, werden Ionen durch den Schlitz *S*₃ aus dem Kästchen herausgeführt, mittels einer Gleichspannung von einigen tausend Volt gegen die Elektrode *E* hin beschleunigt und durch den Schlitz *S*₄ in die Versuchsapparatur hineingeschossen. Da überall im Ionisierungsraum fast das gleiche elektrische Potential herrscht, weisen alle Ionen, die bei der Elektrode *E* ankommen, auch fast die gleiche kinetische Energie auf. Liegt die zu untersuchende Substanz als fester Körper vor, so wird an Stelle der Gaszuleitung ein elektrisch heizbares Öfchen im Vakuum angebracht, aus dem die Versuchssubstanz in den Ionisierungsraum hineingedampft wird. Während im Ionisierungsraum der Druck etwa 10^{-4} mm beträgt, muss er in der Versuchsapparatur in der Grössenordnung 10^{-6} mm betragen oder noch geringer sein.

Am einfachsten ist es, eine elektrische Gasentladung zur Ionenerzeugung zu benutzen. Man verwendet dann

¹ Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

² H. EWALD und H. HINTENBERGER, *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie* (Verlag Chemie, Weinheim 1953). – M. G. INGRAM und R. J. HAYDEN, *Handbook on Mass Spectroscopy*, Nuclear Science Rep. No. 14, Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council (Washington 1954).

beispielsweise ein Entladungsrohr aus Glas (Abb. 2), in dem sich 2 Elektroden befinden. An die Anode wird eine Spannung von +20000 bis 30000 V gelegt. Die Kathode befindet sich auf Erdpotential. Wenn sich im Glasgefäß ein Gas mit einem Druck von 10^{-2} bis 10^{-3} mm Quecksilber befindet, zündet dort eine elektrische Entladung, und es entstehen positive Gasionen, die zur Kathode hingezogen werden. Die Kathode ist in der Mitte durchbohrt, und Ionen, die auf diese Bohrung treffen, fliegen durch sie hindurch in die evakuierte Versuchsapparatur. Man nennt die auf diese Weise entstehenden Ionen hoher Geschwindigkeit Kanalstrahlen (weil sie durch einen Kanal der Kathode gehen). Es entstehen aber auf diese Weise Ionen mit sehr verschiedenen Energien, was zur Massenanalyse oft recht unerwünscht ist.

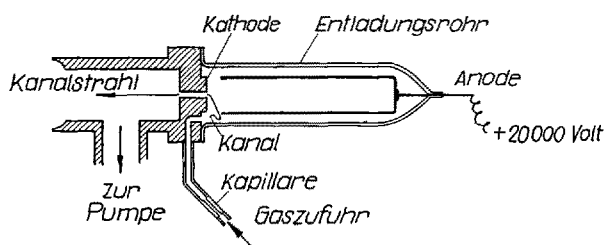


Abb. 2. Schematische Darstellung einer Kanalstrahlröhre.

Zur Ionenerzeugung von festen Stoffen, insbesondere von Metallen, eignet sich sehr gut ein Hochfrequenzfunke. Aus der zu untersuchenden Substanz werden 2 Stäbe hergestellt, die im Vakuum als Elektroden für den Funken dienen. Die im Funken entstehenden Ionen werden dann durch ein elektrisches Feld aus dem Funken herausgezogen und beschleunigt und in die Versuchsapparatur zur weiteren Untersuchung hineingeschossen.

Ein anderes Verfahren, das ebenfalls in der Massenspektroskopie häufig zur Untersuchung fester Substanzen benutzt wird, beruht auf folgender Tatsache: Bestimmte Stoffe bilden Ionen, wenn sie eine heisse Metalloberfläche berühren. Die Versuchssubstanz wird dann in feiner Schicht auf ein dünnes Wolframbändchen aufgetragen, das im Vakuum durch einen elektrischen Strom erhitzt wird. Bei genügend hoher Temperatur dampfen dann von der bedeckten Stelle Ionen ab, die beschleunigt und weiter untersucht werden können. Bei diesem thermischen Verfahren ergeben schon sehr kleine Substanzmengen verhältnismässig grosse Ionenströme, die zu massenspektroskopischen Untersuchungen geeignet sind.

Die geschilderten Verfahren ergeben Ionenströme, die nach entsprechender Filtrierung und Strahlabblendung beim Eintritt in die Versuchsapparatur in der Grössenordnung von etwa 10^{-8} bis 10^{-10} A liegen. Bei Häufigkeitsmessungen und Massenbestimmungen kommt man mit solchen Ionenströmen aus. Für andere Zwecke aber, zum Beispiel zur elektromagnetischen

Isotopentrennung, sind sehr viel höhere Ionenströme erforderlich. Die Ionenerzeugung erfolgt dann im Prinzip ganz ähnlich wie bei den bereits beschriebenen Elektronenstossionenquellen. Während jedoch in den Elektronenstossionenquellen normalerweise Elektronenströme in der Grössenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} A verwendet werden, der Druck im Ionisierungsraum 10^{-4} bis 10^{-6} mm Hg beträgt und die Abmessungen so getroffen sind, dass der Austrittsschlitz für die Ionen etwa 10 mm lang und 0,5 mm breit ist, werden bei den Ionenquellen für Trennzwecke Elektronenströme in der Grössenordnung von 1 A und Drucke zwischen 10^{-2} bis 10^{-4} mm Hg benutzt. Die Schlitze sind dann etwa 100 mm lang und 5 mm breit. Im Stossraum zündet unter diesen Bedingungen ein Lichtbogen. Man erhält so Ionenströme von grössenordnungsmässig 0,1 A. Um von schwer verdampfenden Materialien Ionen erzeugen zu können, wird mit sehr hohen Temperaturen in der Ionenquelle gearbeitet. Es wird dann in der Regel Graphit als Baumaterial benutzt³.

II. Zerlegung des Ionenstrahls nach Teilchen verschiedener Masse². Zur Trennung der Ionen nach ihren Massen in elektrischen und magnetischen Feldern können eine Reihe verschiedener Verfahren benutzt werden. Bei den gebräuchlichsten Verfahren werden statische Felder verwendet. Schon ein homogenes Magnetfeld führt zu einer Zerlegung des Ionenstrahls nach verschiedenen Massen, wenn Ionen gleicher Energie in ihm abgelenkt werden. Geladene Teilchen beschreiben dann Kreisbahnen, deren Radien durch folgende Beziehung gegeben sind:

$$r = 143,6 \frac{\sqrt{MV}}{H} \text{ (cm)} \quad (1)$$

(M = Molekulargewicht des abgelenkten Ions in Atomgewichtseinheiten, V = gesamte Beschleunigungsspannung, welche die Ionen durchlaufen haben, in Volt und H = magnetische Feldstärke in Gauss). Ein homogenes magnetisches Feld zeigt auch Richtungsfokussierung, das heisst, es sammelt Ionen, die durch einen schmalen Schlitz S_1 (Abb. 3) in etwas verschiedenen Richtungen eintreten, nach Durchlaufen eines Ablenkungswinkels Φ von 180° wieder in Punkt P_0 zu einem feinen Bündel. Auf einer photographischen Platte wird also der Eintrittsschlitz S_1 durch die Ionen scharf abgebildet, doch liegt das Bild des Schlitzes für Ionen verschiedener Masse an verschiedenen Stellen (P_1, P_2, \dots). Aus der Lage der Bilder kann die Masse der Ionen ermittelt werden, aus der Schwärzung der Photoplatte die Häufigkeit, mit der die Ionen im Strahl vorhanden waren. Eine solche Anordnung ist bereits ein einfacher Massenspektrograph.

Man kann die Ionen auch nach elektrischen Methoden nachweisen, wie in Abbildung 3 schematisch durch

³ C. E. NORMAND et al., *High-Temperature Ion Sources*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically enriched Isotopes* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 1.

die punktierten Linien angedeutet ist. Statt der Photoplatte wird dann in der gleichen Ebene ein Metallschirm mit einem Schlitz S_2 angebracht, hinter dem sich ein Auffänger A befindet, der mit dem Gitter einer Elektrometerröhre in Verbindung steht. Wird das Magnetfeld verändert, so wandert das Massenspektrum über

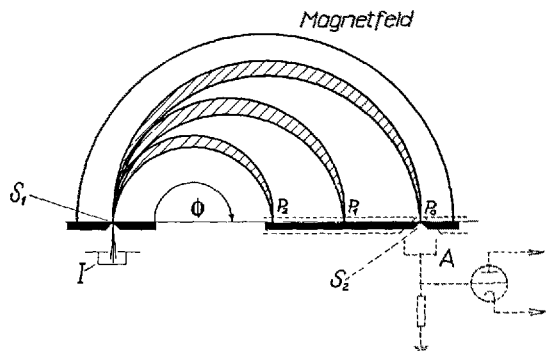


Abb. 3. Ionenbahnen in einem Magnetfeld bei einem Ablenkwinkel um $\Phi = 180^\circ$. I stellt eine Ionenquelle dar, die Ionen homogener Energie liefert. Wird bei P_0, P_1, P_2 eine Photoplatte angebracht, so hat man einen einfachen Massenspektrographen. Wird statt der Platte ein Schirm mit einem Schlitz S_1 verwendet (strichliert gezeichnet), mit Auffänger und elektrischem Nachweisgerät, so hat man ein Massenspektrometer. (Die magnetischen Kraftlinien verlaufen in den Abbildungen 3 und 4 senkrecht zur Zeichenebene.)

den Schlitz S_2 hinweg und jede durch S_2 gelangende Masse verursacht in einem mit dem elektronischen Verstärker verbundenen Nachweisgerät einen Ausschlag, der der Häufigkeit, mit der Teilchen dieser Masse im Strahl vorhanden sind, direkt proportional ist. Die Masse der beobachteten Teilchen lässt sich aus der Feldstärke, der Beschleunigungsspannung der Ionen und dem Bahnradius mit Hilfe von (1) ermitteln.

Apparate mit elektrischem Ionennachweis nennt man Massenspektrometer. Solche Instrumente werden von verschiedenen Firmen hauptsächlich für Gasanalysen hergestellt.

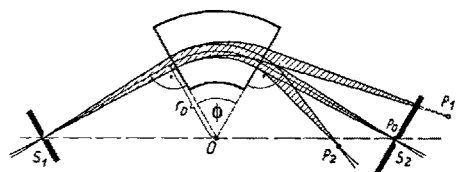


Abb. 4. Ionenbahnen im Magnetfeld bei einem Ablenkwinkel $\Phi < 180^\circ$. Auch hier findet Richtungsfokussierung statt⁴.

Statt um 180° kann man die Ionen auch um einen kleineren Winkel Φ ablenken. Wenn dafür gesorgt wird, dass die Schlitze S_1 und S_2 (Abb. 4) zusammen mit dem Krümmungsradius der mittleren Kreisbahn O auf einer Geraden liegen, werden die durch S_1 in verschiedenen Richtungen kommenden Ionen der Masse m_0 ebenfalls wieder in erster Näherung bei S_2 vereinigt, sofern alle Ionen die gleiche kinetische Energie besitzen. Teilchen anderer Masse werden an anderen Punkten P_1, P_2 usw. fokussiert⁴.

⁴ R. HERZOG, Z. Phys. 89, 447 (1934).

Wenn die Ionen durch Elektronenstoss oder auf thermischem Wege erzeugt werden, haben alle fast die gleiche kinetische Energie, und es entstehen nach der Zerlegung in einem Magnetfeld ziemlich scharfe Linien. Ionen, die mit Hilfe eines Hochfrequenzfunken oder gar in einer Kanalstrahlröhre erzeugt werden, haben

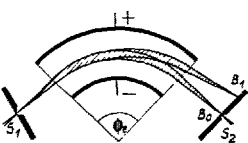


Abb. 5. Ausblendung von Ionen bestimmter Energie mit einem elektrischen Radialfeld als Energiefilter (auch im Radialfeld findet Richtungsfokussierung statt⁴).

aber eine beträchtliche Streuung in ihrer Energie und würden in den bisher beschriebenen Apparaten sehr unscharfe Linien ergeben. Um diese Unschärfe zu beseitigen, sind besondere Massnahmen notwendig. Man kann zum Beispiel die Ionen, bevor sie in das Magnetfeld gelangen, durch ein elektrisches Radialfeld laufen lassen. Teilchen gleicher kinetischer Energie erfahren in einem solchen Feld, auch wenn sie verschiedene Massen haben, die gleiche Ablenkung. Die Teilchen mit grösserer Energie werden aber weniger stark abgelenkt als die mit niedriger Energie. Auch das elektrische Radialfeld zeigt Richtungsfokussierung, so dass Teilchen gleicher Energie, die in verschiedenen Richtungen vom Schlitz S_1 ausgehen, nach Durchlaufen des Feldes wieder in einem Punkt B_0 gesammelt werden⁴. Teilchen anderer Energie werden in einem anderen Punkt B_1 fokussiert. Wenn bei B_0 senkrecht zum Strahl ein Schirm mit einem engen Schlitz S_2 angebracht wird, so werden nur Teilchen durch S_2 hindurchgehen, die alle recht genau die gleiche kinetische Energie besitzen

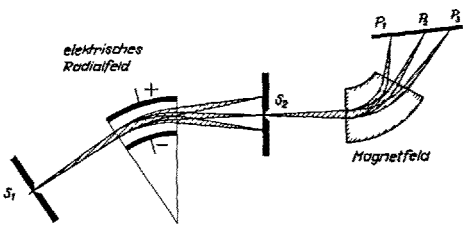


Abb. 6. Schema eines richtungsfokussierenden Massenspektrometers mit Energiefilter.

(Abb. 5). Wird der Strahl anschliessend in einem magnetischen Feld nach Massen zerlegt (Abb. 6), so hat man einen Massenspektrographen, bei dem die Verwaschung der Linien durch die ungleichen Energien der Ionen mit Hilfe des elektrischen Radialfeldes als Energiefilter wieder beseitigt wurde. Die photographische Platte wird man natürlich so legen, dass auf ihr durch das Magnetfeld der Schlitz S_2 mit Hilfe der Ionen abgebildet wird (Abb. 7). Man hat dann einen richtungsfokussierenden Massenspektrographen mit

hohem Auflösungsvermögen, das heisst, Ionen, deren Massen sich nur wenig voneinander unterscheiden, erscheinen bereits als getrennte Linien.

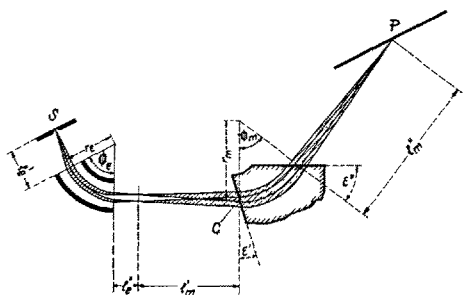


Abb. 7. Schema eines doppelfokussierenden Massenspektrographen. Hier werden Ionen einer bestimmten Masse, die in verschiedenen Richtungen mit etwas verschiedenen Energien durch den Schlitz S kommen, bei P wieder zu einem scharfen Bündel fokussiert.

Je enger die Blende S_2 gewählt wird, desto homogener wird die Energie der durch sie hindurchtretenden Ionen. Im gleichen Ausmass nimmt aber auch die Intensität der Ionen ab. Das ist ein sehr empfindlicher Nachteil, da auch schon ohne Ausblendung durch S_2 die auf die Photoplatte kommenden Ionenströme sehr klein sind. Durch einen Kunstgriff gelingt es aber, auch Ionenströme verschiedener Energie zu einem scharfen Bild zu vereinigen. Es werden dann Radialfeld und Magnetfeld so gegeneinander angeordnet, dass die durch die Energie-Inhomogenität der Ionen im elektrischen Feld verursachte Strahlverbreiterung im Magnetfeld wieder rückgängig gemacht wird. Durch geeignete Dimensionierung der Felder gelingt es ausserdem, dass Ionen, die durch den Eintrittsschlitz S_1 eines Massenspektrographen in verschiedenen Richtungen mit etwas verschiedenen Energien bzw. Geschwindigkeiten eintreten, nach Durchlaufen beider Felder auf einer Photoplatte zu einem scharfen Bild vereinigt werden, wobei aber jede Masse an einer anderen Stelle fokussiert wird. Um das zu erreichen, muss folgende Beziehung erfüllt sein⁵:

$$r_m (1 - \cos \Phi_m) + l'_m [\sin \Phi_m + (1 - \cos \Phi_m) \operatorname{tg} \varepsilon'] \\ = \pm [r_e (1 - \cos \sqrt{2} \Phi_e) + l'_e \sqrt{2} \sin \sqrt{2} \Phi_e]^6 \quad (2)$$

Die Bedeutung der einzelnen Grössen kann aus Abbildung 7 entnommen werden. Wenn die Beziehung (2) erfüllt ist, spricht man von *doppelfokussierenden Massenspektrographen*⁷, weil bei ihnen Ionen mit ver-

schiedener Richtung und verschiedener Energie (bzw. Geschwindigkeit) fokussiert werden. Die Felder können so gebaut werden, dass Doppelfokussierung für alle Massen entlang einer geraden Bildkurve erzielt wird, die dann durch den Mittelpunkt C des Strahleneintritts ins Magnetfeld geht und in die man dann die Photoplatte legt. Abbildung 8 zeigt den Strahlengang in einem solchen doppelfokussierenden Apparat. Doppelfokussierende Apparate werden hauptsächlich zur Präzisionsbestimmung von Isotopenmassen verwendet. Man hat mit ihnen ein Auflösungsvermögen von etwa 100 000 erreicht, das heisst, zwei Massen, die sich um ein Hunderttausendstel ihres Wertes voneinander unterscheiden, ergeben gerade noch 2 getrennte Linien⁸.

Die Breite des Ionenstrahls ΔB an irgendeiner Stelle kann stets in Form einer Potenzreihe der kleinen Grössen α (Öffnungswinkel des eintretenden Strahlenbündels) und $\beta = \Delta v/v_0$ (Δv = Abweichung der Teil-

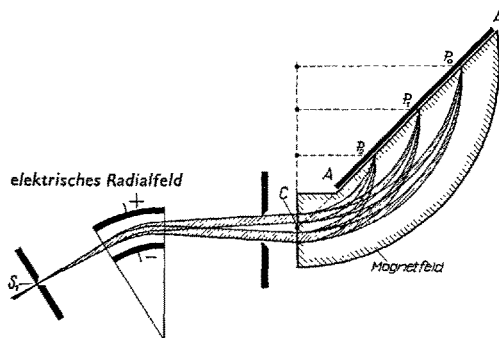


Abb. 8. Doppelfokussierender Massenspektrograph nach MATTAUCH und HERZOG⁵. In diesem Instrument wird Doppelfokussierung erster Ordnung für alle Massen entlang einer geraden Photoplatte erreicht.

chengeschwindigkeit v von der mittleren Geschwindigkeit v_0 der Ionen der Masse m_0) angegeben werden. Es ist dann

$$\Delta B = A_1 \alpha + A_2 \beta + A_{11} \alpha^2 + A_{12} \alpha \beta + A_{22} \beta^2.$$

Die Koeffizienten $A_1, A_2 \dots$ sind von den Grössen Φ_e, l_e, Φ_m, l_m , usw. (Abb. 7) abhängig, doch wollen wir darauf nicht weiter eingehen. Wenn für eine Stelle im Strahlengang der Koeffizient $A_1 = 0$ wird, so tritt dort Richtungsfokussierung erster Ordnung ein. Wird an dieser Stelle auch noch $A_2 = 0$, so findet dort Doppelfokussierung statt. Die Breite der Linien ist dann nur noch durch Grössen, die klein in zweiter Ordnung, also in erster Näherung gleich Null sind, gegeben. Die Doppelfokussierungsbedingung (2) folgt aus $A_1 = A_2 = 0$, wenn man für A_1 und A_2 die ausführlichen Ausdrücke einsetzt. In der letzten Zeit sind auch die Bedingungen für eine Verbesserung der Fokussierung ausgearbeitet worden. So kann man zum Beispiel Richtungsfokussierung zweiter Ordnung in homogenen Magnetfeldern leicht durch eine Rundung der Feldgrenzen oder durch

⁵ J. MATTAUCH und R. HERZOG, Z. Phys. 89, 786 (1934).

⁶ Das positive Vorzeichen gilt bei gleichsinniger, das negative bei gegensinniger Ablenkung des Strahles im elektrischen und im magnetischen Feld.

⁷ H. EWALD und H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie (Verlag Chemie, Weinheim 1953). – M. G. INGRAM und R. J. HAYDEN, Handbook on Mass Spectroscopy, Nuclear Science Rep. No. 14, Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council (Washington 1954). – W. BARTKY und A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 33, 1019 (1929). – J. MATTAUCH und R. HERZOG, Z. Phys. 89, 786 (1934). – K. T. BAINBRIDGE und E. B. JORDAN, Phys. Rev. 50, 282 (1936). – A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 51, 67 (1937).

⁸ R. BIERI, F. EVERLING und J. MATTAUCH, Z. Naturf. 10a, 659 (1955).

geeignete Wahl des Strahlen-Ein- und Austrittswinkels erreichen⁹. Abbildung 9 zeigt eine Reihe von Magnetfeldern, in denen Richtungsfokussierung zweiter Ordnung erzielt werden kann und in denen daher die

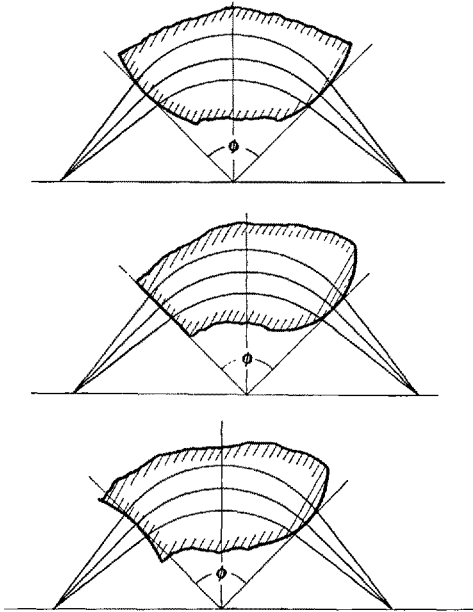


Abb. 9. Wenn die Feldgrenzen eines magnetischen Ablenkfeldes in entsprechender Weise abgerundet werden, kann auch Richtungsfokussierung zweiter Ordnung erreicht werden⁹. Es können dann wesentlich weitere Strahlbündel fokussiert werden als mit Ablenkfeldern nach Abbildung 3 oder 4, die nur Richtungsfokussierung erster Ordnung liefern.

Fokussierung von wesentlich weiteren Strahlenbündeln möglich ist, als wenn nur Richtungsfokussierung erster Ordnung vorhanden ist. Auch die Gesetzmässigkeiten für Doppelfokussierung zweiter Ordnung sind

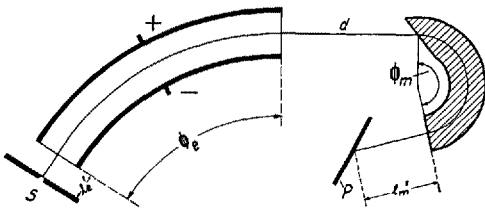


Abb. 10. Schematische Darstellung eines doppelfokussierenden Massenspektrographen, in dem entlang der ganzen Photoplatte P Doppelfokussierung erster Ordnung und in ihrer Mitte auch noch Richtungsfokussierung zweiter Ordnung erreicht wird¹⁰.

$$(\Phi_e = 58^\circ 6'; \Phi_m = 165^\circ 55'; \\ \frac{re}{rm} = 5,17; l'_e/r_m = 0,5; l'_m/r_m = 1,65).$$

untersucht worden¹⁰. Abbildung 10 zeigt den Strahlengang in einem Massenspektrographen, der entlang der ganzen Photoplatte Doppelfokussierung erster

⁹ H. HINTENBERGER, Z. Naturf. 3a, 669 (1948); Rev. sci. Instr. 20, 748 (1949).
¹⁰ H. HINTENBERGER, H. WENDE und L. A. KÖNIG, Z. Naturf. 20, 748 (1949). – L. A. KÖNIG und H. HINTENBERGER, Z. Naturf. 10a, 877 (1955).

Ordnung und in der Mitte der Platte auch noch Richtungsfokussierung zweiter Ordnung aufweist.

Um das Auflösungsvermögen der Massenspektrographen zu vergrössern, ist man in der letzten Zeit dazu übergegangen, eine Reihe von sehr grossen Apparaten mit einem Strahlenweg von 10 bis 20 m Länge zu bauen. An der Harvard-Universität, in Ontario, in Chicago, an der Osaka-Universität in Japan und im Max-Planck-Institut in Mainz sind solche Apparate im Bau und zum Teil bereits in der Vollendung^{11a}. Da die Bildfehler proportional mit den Bahnradien ansteigen, ist es bei solchen Apparaten, um die erwünschte Steigerung des Auflösungsvermögens wirklich erreichen zu können, von besonderer Wichtigkeit, die Bildfehler zu korrigieren¹⁰.

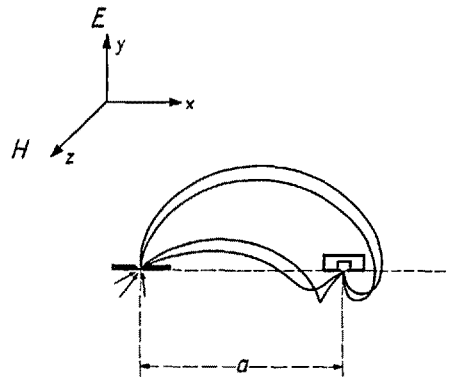


Abb. 11. In einem homogenen Magnetfeld H und einem dazu senkrecht gerichteten homogenen elektrischen Feld E bewegen sich Ionen auf Zykloidenbahnen stets so, dass sie trotz verschiedener Anfangsrichtungen und Anfangsgeschwindigkeiten nach einer Zykloidenperiode a wieder fokussiert werden¹¹. a ist proportional zur Masse der Ionen.

Durch Verwendung eines Kugel-^{11b} oder eines Toroidkondensators^{11c} statt eines elektrischen Zylinderkondensators kann man es erreichen, dass Massenspektrographen, die in der Regel wie Zylinderlinsen wirken und die Ionenstrahlen nur in der Richtung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien sammeln, auch noch in der Richtung der magnetischen Kraftlinien fokussierend wirken (stigmatische Abbildung). Dadurch erreicht man einen weiteren Intensitätsgewinn.

Eine exakte Fokussierung von Ionen verschiedener Richtung und Geschwindigkeit kann man für alle Massen in einem homogenen Magnetfeld, das von einem dazu senkrecht stehenden homogenen elektrischen Feld überlagert ist, erzielen. In einer solchen Feld-

¹¹ W. BLEAKNEY und J. A. HIPPLE, Phys. Rev. 53, 521 (1938). – TH. MARINER und W. BLEAKNEY, Rev. sci. Instr. 20, 297 (1949). – J. A. HIPPLE und H. SOMMER, Mass Spectroscopy in Physics Researchs, NBS Circular 522 (Washington 1953).
^{11a} H. HINTENBERGER, Nuclear Masses and their Determination, Proceedings of the Conference held in the Max Planck Institute in Mainz, July 1955 (Pergamon Press, London 1957).
^{11b} R. HERZOG, Mass Spectroscopy in Physics Research, NBS Circular 522 (Washington 1953), S. 85.
^{11c} H. EWALD und G. SAUERMANN, Z. Naturf. 11a, 173 (1956).

kombination beschreiben die Ionen Zykloidenbahnen (Abb. 11), die sich nach einer Zykloidenperiode a wieder in einem Punkt vereinigen:

$$a = \frac{Emc^2}{eH^2} \text{ (in cm)} \quad (4)$$

(E = elektrische Feldstärke in $e \cdot st \cdot E$, e = Ladung in $e \cdot st \cdot E$, H = magnetische Feldstärke in Gauss, m = Masse des Ions in Gramm, c = Lichtgeschwindigkeit in cm/s).

Da die Zykloidenperiode a von der Masse abhängt, werden Teilchen verschiedener Masse an verschiedenen Stellen gesammelt. Es sind eine Reihe von Versuchsaapparaturen nach diesem Prinzip gebaut worden¹¹. Neuerdings werden auch käufliche Massenspektrometer dieser Art hergestellt.

Es sind auch Massenspektrometer gebaut worden, die ohne Magnetfeld arbeiten. Bei ihnen werden Ionen homogener Energie mit Hilfe eines elektrischen Wechselfeldes nach Massen ausgesondert¹². In den letzten Jahren wurden einige Instrumente dieser Art entwickelt, mit denen zwar kein hohes Auflösungsvermögen erreicht wurde, die aber wegen ihrer einfachen Bauart für eine Reihe von Aufgaben zweckmässig verwendet werden können¹³. Bei einem anderen Instrument von dieser Type wird ein elektrisches Vierpolfeld, das von einem elektrischen Wechselfeld überlagert ist, benutzt (Abb. 12). Es soll vor allem zur elektromagnetischen Isotopentrennung verwendet werden¹⁴.

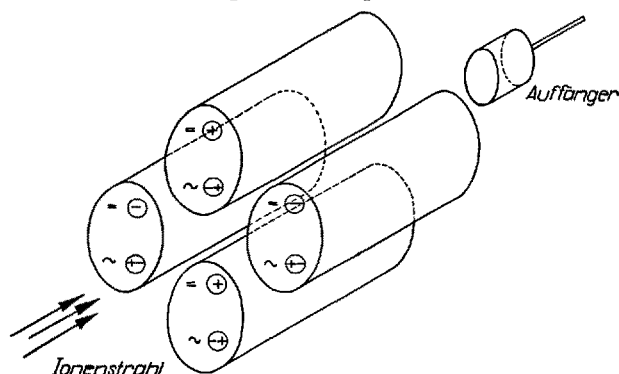


Abb. 12. Ionen, die in verschiedenen Richtungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten ein elektrostatisches Vierpolfeld durchlaufen, das von einem elektrischen Wechselfeld überlagert ist, werden nach Massen ausgesondert, so dass je nach der gewählten Frequenz der angelegten Wechselspannung nur Ionen bestimmter Massen auf den Auffänger kommen¹⁴.

Wie wir bereits gesehen haben, beschreibt ein geladenes Teilchen in einem homogenen Magnetfeld, wenn es sich senkrecht zu den Kraftlinien bewegt, eine Kreis-

bahn, deren Radius durch (1) gegeben ist. Die Umlaufzeit T des Ions auf seiner Kreisbahn ist dann gegeben durch

$$T = \frac{2 \pi c}{e} \frac{m}{H} \quad (5)$$

(m = Masse in Gramm, e = Ladung in $e \cdot st \cdot E$, H = magnetische Feldstärke in Gauss, c = Lichtgeschwindigkeit in cm/s).

T ist unabhängig von der Geschwindigkeit, hängt aber von der Masse m ab. Wenn wir in einem homogenen Magnetfeld ein Ion im Mittelpunkt einer zweigeteilten Dose erzeugen und an die beiden Dosenhälften ein elektrisches Feld legen, so wird das positive Ion zur

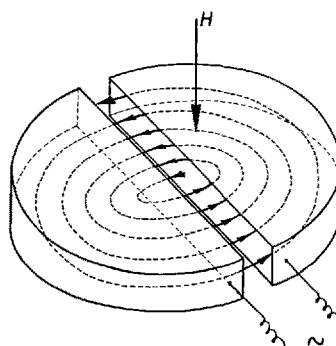


Abb. 13. Omegaatron = Massenspektrometer nach dem Zyklotronprinzip. In einem Magnetfeld H werden Ionen durch eine Wechselspannung auf einer Spiralbahn beschleunigt, wenn ihre Umlauffrequenz im Magnetfeld mit der Frequenz der angelegten Wechselspannung übereinstimmt*.

* J. A. HIPPLE, H. SOMMER und H. A. THOMAS, Phys. Rev. 76, 1877 (1949); 78, 332 (1950). – L. W. ALVAREZ und R. CORNOG, Phys. Rev. 56, 379, 613 (1939).

negativen Dosenhälfte hin beschleunigt und dann entsprechend der erhaltenen Geschwindigkeit eine Kreisbahn beschreiben (Abb. 13). Nach einer halben Umlaufzeit $T/2$ wird es von der einen Dosenhälfte in die andere überwechseln. Wenn während dieses Halbumlaufs die Dosenspannung umgepolt wurde, wird das Ion im Dosenspalt erneut beschleunigt und nun entsprechend der grösseren Geschwindigkeit in der anderen Dose einen Halbkreis mit grösserem Radius beschreiben. Polt man die Spannung erneut rechtzeitig um, so wird das Ion beim erneuten Übergang in die erste Dosenhälfte wieder beschleunigt und sein Bahnradius weiter anwachsen usw. Wenn daher an den Dosenhälften eine Wechselspannung liegt, deren Schwingungsdauer gerade mit der Umlaufzeit T übereinstimmt, so werden geladene Teilchen zu immer höheren Geschwindigkeiten beschleunigt und im Magnetfeld auf einer Spiralbahn nach aussen laufen. Das gilt aber nur für Ionen, deren Masse auf die Schwingungsdauer der Wechselspannung nach (5) abgestimmt ist. Ionen anderer Masse werden nicht beschleunigt. Man kann also diese Anordnung, die nichts anderes als ein Zyklotron darstellt, als Massenspektrometer be-

¹² W. R. SMYTH, Phys. Rev. 28, 1275 (1926). – W. R. SMYTH und J. MATTAUCH, Phys. Rev. 40, 429 (1932). – H. HINTENBERGER und J. MATTAUCH, Z. Phys. 106, 279 (1937).

¹³ W. H. BENNET, Phys. Rev. 74, 1222 (1948); 79, 222 (1950). – Siehe auch: Mass Spectroscopy in Physics Research, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 111. – J. DEKLEVA und A. PETERLIN, Rev. sci. Instr. 26, 399 (1955).

¹⁴ W. PAUL und H. STEINWEDEL, Z. Naturf. 8a, 448 (1953). – W. PAUL und H. RAETHER, Z. Phys. 140, 262 (1955).

nutzen und aus der Frequenz der Wechselspannung und der magnetischen Feldstärke die Masse der beschleunigten Teilchen ermitteln. Mit einem Zyklotron wurde beispielsweise das äusserst seltene Helium-Isotop der Masse 3 aufgefunden¹⁵. Während aber normalerweise Zyklotrone grosse Apparaturen sind, die viele Tonnen wiegen und zur Herstellung möglichst energiereicher Teilchen verwendet werden, sind für massenspektrometrische Zwecke solche Anordnungen in ganz kleiner Ausführung (mit 1 cm Bahnradius) gebaut worden. Für Massenspektrometer dieser Bauart hat sich der Name «Omegatron» eingebürgert¹⁶.

Ein anderes Massenspektrometer, das auch nach dem Zyklotronprinzip arbeitet, ist von SMITH¹⁷ entwickelt worden. Bei diesem Instrument wird ein Teil der aus der Ionenquelle *I* kommenden Ionen (Abb. 14) nach einem Ablenkwinkel von 180° im Magnetfeld durch einen kurzen Spannungsimpuls am Elektrodensystem *E* leicht verzögert und kann dadurch, ohne wieder auf die Ionenquelle zu treffen, im Magnetfeld kreisen. Nach einer grösseren Anzahl von Umläufen wird dieses Ionenbündel erneut im Impulsgeber verzögert und gelangt dann in den Auffänger *A*, der mit einem elektrischen Nachweisgerät verbunden ist. Nur wenn die Zeitdauer Δt zwischen den beiden Spannungstössen im Impulsgeber ein ganzzahliges Vielfaches der Umlaufzeit der Ionen im Magnetfeld ist, treffen Ionen

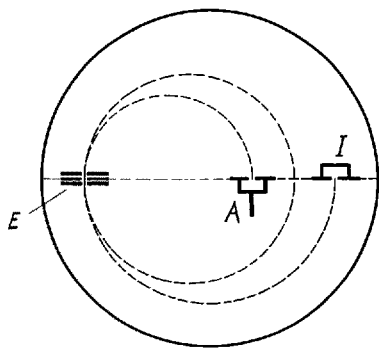


Abb. 14. Synchrometer¹⁷. Ionen aus der Ionenquelle *I* werden durch einen Spannungstoss am Impulsgeber *E* verzögert und bewegen sich dann auf der mittleren Kreisbahn. Nach einer grösseren Zahl von Umläufen werden sie erneut verzögert und gelangen in den Auffänger *A*. Aus der Zeitdauer Δt zwischen den beiden Verzögerungsimpulsen und der magnetischen Feldstärke ergibt sich die Masse der Teilchen.

in den Auffänger. Zwischen der Masse der Teilchen, der magnetischen Feldstärke und der Zeitdauer Δt gilt (5), nur ist statt T jetzt $\Delta t = n \cdot T$ zu setzen, wobei n die Zahl der Umläufe bedeutet, die die verzögerten Ionen auf der mittleren Kreisbahn durchlaufen. Es sind auch

noch andere Massenspektrometer, die ebenfalls nach dem Zyklotronprinzip arbeiten, beschrieben worden¹⁸.

Während bei der ersten Gruppe von Apparaten, in denen nur stationäre Felder verwendet werden, die Trennung von Teilchen verschiedener Masse nur räumlich auf verschiedenen Bahnen erfolgt, spielt bei den zuletzt genannten Apparaten bereits die von der Masse abhängige Umlaufzeit der Ionen eine wesentliche Rolle. Es sind auch eine Reihe von Massenspektrometern vorgeschlagen und gebaut worden, bei denen die Ionen die gleichen Bahnen durchlaufen, Teilchen verschiedener Masse aber infolge ihrer verschiedenen Geschwindigkeiten zu verschiedenen Zeiten in den Auffänger

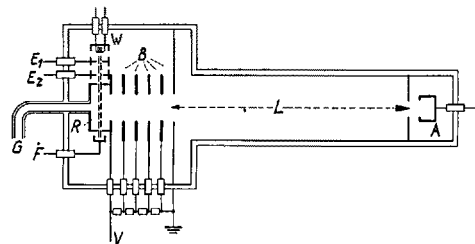


Abb. 15. Laufzeitspektrometer¹⁹. Die im Stossraum *R* durch den Elektronenstrahl gebildeten Ionen werden durch das Blendensystem *B* beschleunigt und gelangen nach verschiedenen Zeiten, die sie je nach ihrer Masse zum Durchlaufen der grossen Strecke *L* benötigen, in den Auffänger *A*. Die bei *A* ankommenden Ströme werden mit Hilfe eines Kathodenstrahloszillographen als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

gelangen¹⁹. Abbildung 15 zeigt eine solche Anordnung schematisch. Durch einen gepulsten Elektronenstrahl von etwa 10^{-6} s Dauer werden in bestimmten Zeitabständen Ionen im Stossraum *R* erzeugt, die durch das Beschleunigungssystem *B* beschleunigt und nach Durchlaufen einer Wegstrecke *L* in den Auffänger *A* gelangen. Da Ionen verschiedener Masse verschiedene Geschwindigkeiten erlangen, brauchen sie verschiedene Zeiten zum Durchlaufen der Strecke *L*. Mit Hilfe eines Kathodenstrahloszillographen werden dann die zeitlich nacheinander ankommenden Stromimpulse verschieden schwerer Ionen nebeneinander sichtbar gemacht. Um trotz einer verhältnismässig kleinen Apparatur eine grosse Laufstrecke für die Ionen und damit ein verbessertes Auflösungsvermögen zu erlangen, kann man die Ionen auch in einem Magnetfeld in einer Spiralbahn laufen lassen. Auf diese Weise ist das Auflösungsvermögen der Laufzeitspektrometer wesentlich verbessert worden²⁰.

III. *Käufliche Instrumente*. Ursprünglich waren massenspektroskopische Untersuchungen nur auf solche

¹⁸ C. F. ROBINSON, Rev. sci. Instr. 27, 88 (1956).

¹⁹ W. E. STEPHENS, Phys. Rev. 69, 691 (1946). – A. E. CAMERON und D. F. EGGERS, Rev. sci. Instr. 19, 605 (1948). – M. M. WOLFF und W. E. STEVENS, Rev. sci. Instr. 24, 616 (1953). – S. A. GOUDSMIT, Phys. Rev. 74, 622 (1948). – P. I. RICHARDS, E. E. HAYS und S. A. GOUDSMIT, Phys. Rev. 76, 180 (1949).

²⁰ S. A. GOUDSMIT, Phys. Rev. 74, 622 (1948). – P. I. RICHARDS, E. E. HAYS und S. A. GOUDSMIT, Phys. Rev. 76, 180 (1949).

¹⁵ L. W. ALVAREZ und R. CORNOG, Phys. Rev. 56, 379, 613 (1939).

¹⁶ J. A. HIPPLE, H. SOMMER und H. A. THOMAS, Phys. Rev. 76, 1877 (1949); 78, 332 (1950).

¹⁷ L. G. SMITH, Rev. sci. Instr. 22, 115 (1951); Phys. Rev. 81, 295 (1951); ferner *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 117.

Laboratorien beschränkt, die in der Lage waren, sich die dazu notwendigen Instrumente selbst zu bauen. Vor etwas mehr als 10 Jahren haben aber eine Reihe von Firmen, besonders in Amerika, mit der kommerziellen Herstellung von Massenspektrometern begonnen. Es werden hauptsächlich einfach fokussierende Massenspektrometer mit Elektronenstoss-Ionenquellen und 60°, 90° oder 180° Ablenkung im Magnetfeld für Gasanalysen und Isotopenhäufigkeitsmessungen gebaut. In den Vereinigten Staaten sind diese Instrumente besonders von der Firma Consolidated Engineering Corporation, Pasadena, in ständig wachsender Vervollkommnung hergestellt worden. Inzwischen haben auch in anderen Ländern Firmen solche Instrumente kommerziell hergestellt, so zum Beispiel in England die Firma Metropolitan Vickers, von der 2 Apparatetypen mit 90° Ablenkung im Magnetfeld hergestellt werden, und in Deutschland die Firma Atlas-Werke, die Massenspektrometer mit einem Ablenkwinkel von 60° für Gasanalysen und Isotopenhäufigkeitsmessungen herstellen. Man kann auch thermische Ionenquellen oder Elektronenstoss-Ionenquellen, die mit Öfen versehen sind, zur Untersuchung fester Substanzen von diesen Firmen erhalten. Auch Proben-schleusen zum raschen Auswechseln der zu untersuchenden festen Substanzen werden kommerziell geliefert. Da die Auswertung von Massenspektren, insbesondere bei der Analyse komplizierter Kohlenwasserstoffgemische, einen wesentlich grösseren Arbeitsaufwand verursacht als die Aufnahme der Massenspektren selbst, hat man auch Rechenmaschinen zur Auswertung solcher Spektren entwickelt, die im Handel zu erhalten sind. Neuerdings werden in Amerika mit Erfolg doppelfokussierende Massenspektrometer, die nach dem auf Seiten 453-54 besprochenen Prinzip der vollständigen Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung in gekreuzten homogenen elektrischen und magnetischen Feldern arbeiten, gebaut, und von verschiedenen Firmen wurde auch damit begonnen, doppelfokussierende Massenspektrographen vom MATTAUCH-HERZOGschen Typ für die Spurenanalysen fester Stoffe, insbesondere von Metallen, zu entwickeln, so dass zu hoffen ist, dass man in den nächsten Jahren auch solche Instrumente kommerziell wird beziehen können.

C. Anwendungen

I. Anwendungen in der Physik

1. *Isotopenhäufigkeitsverteilung der Elemente.* Das Studium der radioaktiven Erscheinungen führte zu der Annahme, dass nicht alle Atome eines chemischen Elementes die gleiche Masse haben. Die Massenspektroskopie ist ursprünglich dazu entwickelt worden, um festzustellen, wie viele verschiedene Atomarten (Isotope) jedes Element besitzt und mit welchen Häufigkeiten diese Isotope bei den verschiedenen Ele-

menten in der Natur auftreten. Diese erste Hauptaufgabe der Massenspektroskopie kann heute als gelöst betrachtet werden. Von den in der Natur vorkommenden 92 Elementen sind auf Grund massenspektroskopischer Untersuchungen etwa 280 natürliche Isotope festgestellt worden²¹. Von manchen Elementen existieren 10 und noch mehr verschiedene Isotope.

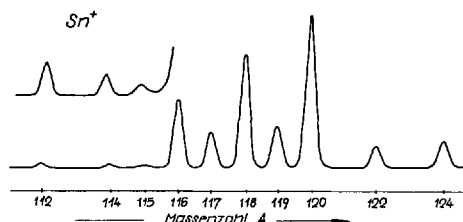


Abb. 16. Massenspektrometrische Registrierkurve des Elementes Zinn, das 10 verschiedene Atomarten (Isotope) aufweist. Die Nebenfigur gibt die leichten Isotope, die nur geringe Häufigkeiten besitzen, mit einer grösseren elektrischen Nachweisempfindlichkeit wieder*.

* H. HINTENBERGER, J. MATTAUCH und W. SEELMAN, Z. Naturf. 3a, 413 (1948).

Abbildung 16 zeigt beispielsweise ein Massenspektrum des Elementes Zinn, das 10 verschiedene Isotope aufweist. Es ist möglich, dass noch seltene Isotope existieren, die noch nicht bekannt sind. So wurden beispielsweise in den letzten 5 Jahren von den Elementen Vanadium, Lantan und Tantal neue seltene Isotope aufgefunden. Man kann aber mit Sicherheit sagen, dass kein unbekanntes Isotop existiert, das in der Natur mit einer grösseren Häufigkeit als etwa 1% auftritt, wahrscheinlich kann diese Grenze sogar mit 1‰ angesetzt werden. Im grossen und ganzen ist die Isotopenzusammensetzung eines Elementes in der Natur stets die gleiche. Die Isotopenhäufigkeiten sind aber nicht als Naturkonstanten anzusehen. Sie sind im wesentlichen durch die kernphysikalischen Bedingungen bei der Entstehung der Elemente bestimmt worden. Bei genügend grosser Messgenauigkeit sind Schwankungen in der Isotopenzusammensetzung eines Elementes von Probe zu Probe feststellbar, die auf Isotopentrennvorgänge im geologischen Geschehen, insbesondere bei Kondensations- und Verdampfungsprozessen, bei Diffusions- oder Sedimentationsvorgängen oder durch Isotopenanreicherungen bei chemischen Umwandlungen oder auch auf kernphysikalische Umwandlungsprozesse zurückzuführen sind. Die zuletzt genannte Ursache kann unter Umständen sogar zu einer extrem abweichenden Isotopenzusammensetzung führen. Wir werden darauf in Abschnitt CIII noch genauer eingehen.

Nachdem die Erforschung der Isotopenzusammensetzung der Elemente im wesentlichen abgeschlossen ist, wendet sich das Hauptaugenmerk immer mehr den Feinvariationen in der Isotopenzusammensetzung zu,

²¹ J. MATTAUCH und A. FLAMMERSFELD, Isotopenbericht 1949 (Sonderheft der Z. Naturf.).

zu deren Untersuchung allerdings eine sehr hohe Messgenauigkeit notwendig ist. Auch darauf werden wir, in Abschnitt D, noch einmal genauer zu sprechen kommen.

2. *Die Massen der Atome.* Die Massenspektroskopie erbrachte den Beweis für die schon über 100 Jahre alte PROUTSche Hypothese, nach der die Atomgewichte der chemischen Elemente ganzzahlige Vielfache des Wasserstoffatomgewichtes sein sollten. Allerdings war vorerst noch eine Korrektur dieser Hypothese notwendig. Die nicht immer ganzzahligen Atomgewichte vieler chemischer Elemente haben schon frühzeitig Anlass zu Zweifeln an der PROUTSchen Hypothese gegeben. Wie die Entdeckung der Isotope zeigte, sind die chemischen Atomgewichte nur Mischgewichte, die nicht ganzzahlig zu sein brauchen und die sich nicht nur chemisch, sondern auch massenspektroskopisch aus der Häufigkeitsverteilung der Isotope bestimmen lassen. Dagegen haben sich die Isotopenmassen als nahezu ganzzahlige Vielfache einer Masseneinheit erwiesen, die aber etwas kleiner als die Masse des Wasserstoffatoms ist und die ziemlich genau $\frac{1}{16}$ der Masse des Sauerstoffatoms ist. Genauere Massenbestimmungen zeigen, dass auch diese Ganzzahligkeit nicht ganz exakt erfüllt ist. Die Abweichungen davon stellen eine experimentelle Bestätigung für die aus der Relativitätstheorie folgende Äquivalenz zwischen Masse und Energie dar. Nach der Relativitätstheorie kommt jeder Energie E auch eine Masse m zu, die gegeben ist durch

$$m = \frac{E}{c^2} \quad (6)$$

wenn m in Gramm, E in Erg gemessen wird und c die Lichtgeschwindigkeit in cm/s bedeutet. Da c sehr gross ist, ist die einem bestimmten Energiebetrag E entsprechende Masse m sehr klein. Beim Aufbau der Atomkerne aus ihren Bausteinen, den Protonen²² und Neutronen²³, wird Energie frei. Die Masse des Atomkernes ist daher etwas geringer als die Summe der Massen der einzelnen Teilchen, die ihn aufbauen. Obwohl diese Massenabnahme nur einen kleinen Bruchteil der Masse eines Wasserstoffatoms beträgt, kann man sie massenspektroskopisch noch recht gut messen. Ihre Kenntnis gibt einen Einblick in die Gesetzmässigkeiten vom Aufbau der Atomkerne und erlaubt Rückschlüsse auf die noch wenig erforschten Kernkräfte. Wir sehen die Verhältnisse sehr eindrucksvoll in Abbildung 17 demonstriert. Die linke von den beiden Linien in diesem Massenspektrum stammt vom Helium-Atom der Masse 4, die rechte Linie stammt vom zweiatomigen Molekül des schweren Wasserstoffs D_2 , das ebenfalls die

Massenzahl 4 besitzt. Das ^4He -Atom und das 2D_2 -Molekül bestehen aus exakt den gleichen Bausteinen. Das schwere Wasserstoffatom besteht aus einem Atomkern, der sich aus einem Proton und einem Neutron zusammensetzt, und aus einem Elektron, das in einiger Entfernung diesen Atomkern umkreist. Das zweiatomige

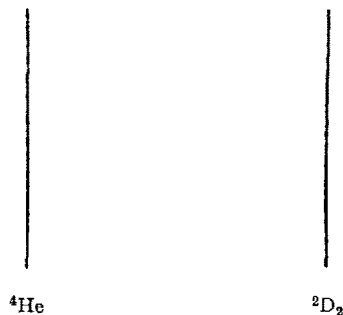


Abb. 17. Massenspektroskopisches Dublett aus den beiden Linien des Heliumatoms ^4He und des Deuterium-Moleküls 2D_2 . Der Abstand der beiden Linien entspricht einem Massenunterschied von $4,26 \cdot 10^{-28}$ g bzw. einem Unterschied in der Bindungsenergie von 23,8 Millionen-Elektronen-Volt*.

* J. MATTAUCH und R. BIERI, Z. Naturf. 9a, 303 (1954).

schwere Wasserstoffmolekül besteht also aus 2 Protonen, 2 Neutronen und 2 Elektronen. Das Helium-Atom besteht aus einem Atomkern, der aus 2 Protonen und 2 Neutronen besteht und der von 2 Elektronen umkreist wird. Die Zahl der Elementarbausteine ist also in beiden Fällen genau die gleiche, der Unterschied besteht nur darin, dass beim Helium-Atom alle Protonen und Neutronen zu einem einzigen Atomkern vereinigt sind, während beim Wasserstoffmolekül 2 verschiedene Atomkerne existieren. Wenn diese beiden Atomkerne sich zu einem Helium-Atomkern vereinigen, so wird Energie frei, die vom Atomkern abgestrahlt wird, und dieser Energieabgabe entspricht nach (6) eine Massenabnahme. Im Massenspektrum eines hochauflösenden Massenspektrographen erscheinen daher ^4He und D_2 als zwei getrennte Linien.

Durch Massenbestimmungen, die hauptsächlich mit doppelfokussierenden Massenspektrographen gewonnen wurden, hat man einen ersten groben Überblick über die Massen der Atomkerne der verschiedenen Elemente gewonnen. Da man die Massen der Elementarbausteine kennt, aus denen sie sich zusammensetzen, kann man auch die beim Aufbau der Atomkerne frei werdende Energie, ihre Bindungsenergie, ermitteln. Abbildung 18 zeigt den Verlauf der Bindungsenergie ΔE für verschiedene Atomkerne als Funktion der Zahl A der Bausteine, aus denen sie sich zusammensetzen²⁴, und zwar ist in diesem Diagramm nicht die Bindungsenergie selbst, sondern die Grösse $\varepsilon = \Delta E/A$ aufgetragen. Danach nimmt die Bindungsenergie je Kernbau-

²² Protonen sind die Atomkerne des Wasserstoffs. Sie haben eine positive elektrische Elementarladung und ihre Masse beträgt $1,6 \cdot 10^{-24}$ g.

²³ Neutronen sind ungeladene Elementarteilchen, deren Masse ungefähr gleich der Protonenmasse ist.

²⁴ F. W. ASTON, Proc. roy. Soc. [A] 115, 487 (1927). – A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 53, 869 (1938). – H. E. DUCKWORTH und Mitarbeiter, Phys. Rev. 78, 386 (1950); 82, 468 (1951); 83, 1114 (1951).

stein mit zunehmender Zahl A der Kernbausteine zunächst stark zu (die Bindungsenergie zählt negativ, weil sie vom Atomkern abgegeben wird), erreicht ihren grössten Wert zwischen $A = 50$ bis $A = 60$ und nimmt bei schwereren Atomkernen mit zunehmendem A wieder ab. Man hat diesen Verlauf gut mit der Annahme deuten können, dass sich die Bindungsenergie aus einem Anteil, der vom Kernvolumen, einem Anteil, der von der Kernoberfläche, und einem Anteil, der von der Kernladung abhängt, zusammensetzt. Aus dem Verlauf der Bindungsenergie lassen sich Zahlenwerte für die Oberflächenenergie, die Volumenenergie und den Radius des Atomkerns ableiten.

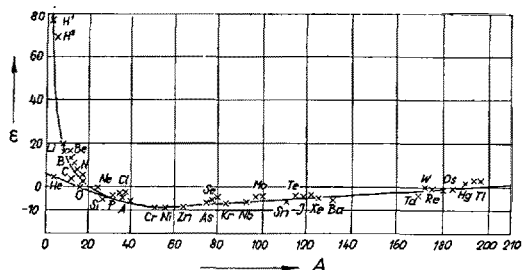


Abb. 18. Verlauf der Bindungsenergie pro Kernbaustein als Funktion der Massenzahl A .

Die Erforschung der Kernmassen ist aber noch keineswegs abgeschlossen. Es ist notwendig, in weiteren Untersuchungen sowohl die Genauigkeit der Massenbestimmungen noch zu steigern, als auch vor allem genaue Massenbestimmungen, die bisher hauptsächlich im Bereich der leichten Kerne durchgeführt wurden, auch auf mittelschwere und die schweren Atomkerne auszudehnen. Der in Abschnitt B II besprochene Bau grosser doppelfokussierender Massenspektrographen dient hauptsächlich diesem Zweck.

3. *Kernreaktionsenergien aus Kernmassen.* Wie wir gesehen haben, kann man aus den Atommassen den Energieinhalt der Atomkerne ermitteln. Als HAHN und STRASSMANN 1939 die Spaltung des Urankerns in zwei mittelschwere Atomkerne entdeckten, konnte man aus den schon früher massenspektroskopisch bestimmten Massen des Urans und der beobachteten Spaltprodukte sofort schliessen, dass bei diesem Prozess ausserordentlich grosse Energien frei werden müssen²⁵. Das ergibt sich schon nach der groben Abschätzung der Kernmassen bzw. der Bindungsenergien (Abb. 18). Zur Untersuchung von Kernprozessen, bei denen weniger Energie frei wird, ist allerdings eine genauere Bestimmung der Kernmassen notwendig, wenn Aussagen über die Reaktionsenergien gemacht werden sollen. So kann zum Beispiel durch eine genaue Massenbestimmung von den Blei- und den Uranisotopen und vom Thorium die in der gesamten Zerfallsreihe während der radioaktiven Umwandlung des Urans bzw. des Thoriums

frei werdende Energie ermittelt werden²⁶. Durch eine genaue Bestimmung der Masse des natürlich radioaktiven Isotops ^{40}K , der Masse von ^{40}Ca und von ^{40}A konnte die bei der Umwandlung von ^{40}K in ^{40}Ca durch einen radioaktiven β -Zerfall frei werdende Energie zu 1,32 MeV und die bei seiner Umwandlung durch den Einfang eines Elektrons aus der Elektronenhülle in ^{40}A frei werdende Energie zu 1,49 MeV bestimmt werden²⁷. In ähnlicher Weise wurden die Energiebeträge ermittelt, die frei werden müssen, wenn sich das Vanadiumisotop ^{50}V durch β -Zerfall bzw. durch einen K-Einfang in ^{50}Cr bzw. ^{50}Ti umwandelt. Diese beiden zuletzt genannten Prozesse sind beim Vanadium allerdings, offenbar weil die Halbwertszeit aussergewöhnlich lang ist, bis jetzt noch nicht beobachtet worden²⁸. Auch die Zerfallsenergien einer Reihe anderer Kernumwandlungen sind auf massenspektroskopischem Wege überprüft worden²⁹.

4. *Massenspektroskopische Untersuchungen an Kernreaktionsprodukten und an radioaktiven Substanzen*³⁰. Früher war man gezwungen, als Ausgangsprodukte bei Kernreaktionen stets die Elemente in ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung, in der Regel also als Isotopengemische, zu verwenden. Dadurch war schon der Ausgangskern für die bei einer Bestrahlung oder beim Beschuss mit schnellen Teilchen beobachtete Kernreaktion nicht eindeutig festgelegt, was die Deutung der beobachteten Prozesse wesentlich erschwerte. Das kann umgangen werden, wenn rein dargestellte oder zumindest stark angereicherte stabile Isotope als Ausgangssubstanzen für Kernreaktionen verwendet werden. Es sind viele Isotope auf massenspektrographischem Wege in stark angereichertem Zustande hergestellt worden, worauf wir später noch genauer zu sprechen kommen werden. Mit massenspektrographisch getrennten Isotopen wurde zum Beispiel die Spaltung der Urankerne untersucht. Dazu sind in einem intensitätsstarken Massenspektrometer³¹ geringe Mengen von Uran 238 und von Uran 235 hergestellt worden. Nur bei der Bestrahlung von Uran 235 mit langsamen Neutronen konnten Spaltprozesse beobachtet werden.

Mit den in Oak Ridge und in Harwell erzeugten elektromagnetisch getrennten stabilen Isotopen ist eine grosse Anzahl von Kernreaktionen untersucht worden. Es seien davon nur einige Beispiele hier angeführt. Kupfer hat zwei Isotope mit den Massenzahlen 63 und

²⁶ G. S. STANFORD, H. E. DUCKWORTH, B. H. HOGG und J. S. GEIGER, Phys. Rev. 85, 1039 (1952).

²⁷ W. H. JOHNSON, Phys. Rev. 88, 1213 (1952).

²⁸ W. H. JOHNSON, Phys. Rev. 87, 166 (1952).

²⁹ B. G. HOGG und H. E. DUCKWORTH, Can. J. Phys. 30, 637 (1952). – J. S. GEIGER, B. G. HOGG, H. E. DUCKWORTH und J. W. DEWDUEY, Phys. Rev. 89, 621 (1953).

³⁰ M. G. INGRAM, The Mass Spectrometer as a Tool for Studying Nuclear Reaction, in: Mass Spectroscopy in Physics Research, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 151. – E. EWALD und H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie (Verlag Chemie, Weinheim 1953), Abschnitt VIII C.

³¹ A. O. NIER, E. T. BOOTH, J. R. DUNNING und A. V. GROSSE, Phys. Rev. 57, 546 (1940).

²⁵ L. MEITNER und O. FRISCH, Nature 143, 239 (1939).

65. Durch Bestrahlung von Kupfer mit schnellen Neutronen wird ein Kernprozess beobachtet, bei dem ein Proton aus dem beschossenen Kern herausgeschlagen wird, wobei ein radioaktiver Nickelkern zurückbleibt, dessen β -Aktivität mit einer Halbwertszeit von 2,6 h abklingt. Man hat vermutet, dass das häufige Kupferisotop der Masse 63 an diesem Prozess beteiligt ist und dass das radioaktive Nickelisotop daher die Masse 63 besitzt. Durch Verwendung von elektromagnetisch angereicherten Kupferisotopen konnte gezeigt werden³², dass Kupfer 65 für diesen Prozess verantwortlich ist und die 2,6-h-Aktivität des Nickels daher dem ^{65}Ni zukommt. In ganz ähnlicher Weise wurde bewiesen, dass die durch Bestrahlung mit Neutronen am Nickel beobachtete 1,75-h-Aktivität dem ^{61}Co zugeordnet werden muss³³. Auch Messungen der Wirkungsquerschnitte an getrennten Isotopen³⁴, Bestimmungen der Schwellenwerte für Photoneutronen an den Isotopen vieler Elemente³⁵, die Untersuchungen von Protoneneinfang an Magnesium- und Silizium-Isotopen³⁶ und viele andere Kernumwandlungen sind mit elektromagnetisch getrennten Isotopen untersucht worden³⁷.

In einer Reihe von Laboratorien sind auch mittelgrosse Isotopentrenner aufgestellt worden, um geringe Mengen von stabilen Isotopen für Kernreaktionen herstellen zu können³⁸. Diese Massentrenner werden oft dazu verwendet, um *Massenspektren von radioaktiven Substanzen* zu erzeugen. Massenspektren von langlebigen natürlichen radioaktiven Isotopen sind schon frühzeitig mit mittelgrossen Massentrennern hergestellt worden. So wurden zum Beispiel die radioaktiven Elemente Kalium und Rubidium mit einem solchen Massentrenner zerlegt³⁹ und die auf einer Metallplatte aufgefangenen Massenspektren mit einem

Zählrohr auf ihre Aktivität untersucht. Man konnte auf diese Weise feststellen, dass beim Kalium die Radioaktivität vom seltenen Isotop der Masse 40 verursacht wird, während von den beiden Rubidium-Isotopen dasjenige mit der Masse 87 die Radioaktivität aufweist. Die in einem solchen Massenspektrometer bei einer bestimmten Linie einer radioaktiven Substanz auf einem Metallstreifen gesammelte Probe kann auch als Strahlenquelle in einem β -Spektrometer zur Untersuchung des emittierten β -Spektrums dienen. Besonders zur Untersuchung von kurzlebigen radioaktiven Substanzen sind solche laboratoriumsmässigen Isotopentrenner sehr nützlich und oft unentbehrlich, da die Aktivitäten solcher Präparate, wenn sie mit einer grossen Trennanlage hergestellt und zur weiteren Untersuchung an andere Laboratorien verschickt werden, infolge der zu diesem Vorgang notwendigen Zeit ihre Aktivität vollständig verlieren. Die laboratoriumsmässigen Isotopentrenner lassen in verhältnismässig einfacher Weise die enge Zusammenarbeit sowohl mit einem Zyklotron, das die radioaktiven Substanzen herstellt, als auch mit einem β -Spektrometer zu. In manchen Fällen ist sogar eine direkte Kombination dieser Instrumente zur Untersuchung kurzlebiger radioaktiver Kerne möglich. Dann kann die radioaktive Substanz durch den Strahl eines Zyklotrons direkt in der Ionenquelle des Massentrenners erzeugt werden und gleichzeitig die vom Massentrenner entworfene Massenlinie der radioaktiven Substanz als Strahlenquelle für ein an den Separator angebautes β -Spektrometer dienen. Eine solche Kombination kernphysikalischer Instrumente wird zum Beispiel in Kopenhagen gebaut⁴⁰.

Eine sehr sparsame Methode im Substanzverbrauch bei massenspektroskopischen Untersuchungen, die die Verwendung der üblichen Massenspektrographen zur *Untersuchung radioaktiver Substanzen* erlaubt, ist im Metallurgical Laboratorium in Chicago entwickelt worden⁴¹. Dabei benutzt man 2 Photoplatten, eine primäre, auf der ein normales Massenspektrum aufgenommen wird, und eine sekundäre, die für den Nachweis radioaktiver Strahlen besonders geeignet ist. Die Sekundärplatte wird Schicht an Schicht auf die noch nicht entwickelte Primärplatte gelegt und dadurch der Wirkung der radioaktiven Strahlen, die von den aktiven Linien der Primärplatte ausgehen, ausgesetzt. Nach der Entwicklung beider Platten erscheinen die aktiven Linien auch auf der Sekundärplatte, während

³² J. H. SWARTOUT, G. E. BOYD, A. E. CAMERON, C. P. KEIM und C. E. LARSON, *Phys. Rev.* 70, 232 (1946).

³³ T. J. PARMLEY und B. J. MOYER, *Bull. Amer. phys. Soc.* 22, No. 4, Abstr. E 6; *Phys. Rev.* 72, 82, 746 (1947).

³⁴ H. POMMERANCE und J. I. HOOVER, *Phys. Rev.* 73, 1470 (1948). – R. H. V. M. DAWTON und M. L. SMITH, *The Electromagnetic Separation of Isotopes*, *Quart. Rev. chem. Soc. London* 9, Nr. 1 (1955). – W. D. ALLEN, R. H. DAWTON, M. L. SMITH und P. C. THONEMANN, *Nature* 175, 101 (1955).

³⁵ C. P. KEIM und P. S. BAKER, *Utilisation of Electromagnetically Enriched Isotopes*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 110.

³⁶ J. C. KLUYVER und P. M. ENDT, *The use of separated isotopic targets in the study of (p, γ)-reactions*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 131.

³⁷ W. D. ALLEN, *Studies of nuclear properties using separated stable isotopes*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 120.

³⁸ J. KOCH, *On a type of medium size electromagnetic isotope separator for nuclear research laboratories*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 214. – H. EWALD und H. HINTENBERGER, *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie* (Verlag Chemie, Weinheim 1953), S. 158 und 202.

³⁹ W. R. SMYTHE und A. HEMMENDINGER, *Phys. Rev.* 51, 178 (1937). – A. HEMMENDINGER und W. R. SMYTHE, *Phys. Rev.* 51, 1052 (1937).

⁴⁰ J. KOCH in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 227.

⁴¹ L. G. LEWIS und R. J. HAYDEN, *Rev. sci. Instr.* 19, 599 (1948); *Phys. Rev.* 74, 650 (1948). – M. G. INGRAM, *The Mass Spectrometer as a Tool for Studying Nuclear Reaction*, in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 151. – H. EWALD und H. HINTENBERGER, *Methoden und Anwendung der Massenspektroskopie* (Verlag Chemie, Weinheim 1953), Abschnitt VIII C.

die Massenspektren der nicht radioaktiven Isotope nur auf der Primärplatte zu sehen sind. Abbildung 19 zeigt die Massenspektren der stabilen und radioaktiven Isotopen von Caesium und einigen seltenen Erden, die auf diese Weise von Spaltprodukten des Urans erhalten worden sind⁴².

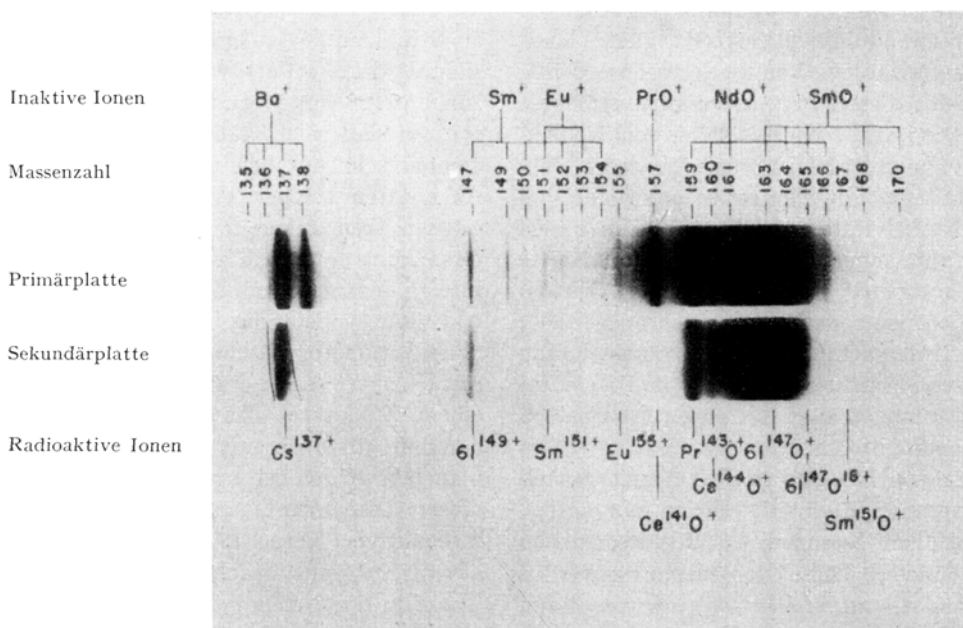


Abb. 19. Zum massenspektroskopischen Nachweis radioaktiver Substanzen. Oben: Normales Massenspektrum auf der Primärplatte; unten: Die durch radioaktive Isotope auf der Sekundärplatte verursachte Schwärzung, nachdem beide Platten vor ihrer Entwicklung längere Zeit Schicht an Schicht aufeinandergelegt wurden⁴².

Damit in einem Massenspektrographen auf der Photoplate eine entwickelbare Linie erscheint, müssen 10^7 bis 10^8 Ionen auf die Photoplate treffen. Um auf der Sekundärplatte eine Linie zu erhalten, müssen etwa 10^5 β -Zerfälle in einer Primärlinie stattfinden, und es kann unter Umständen von einer β -aktiven Substanz bereits eine Sekundärlinie nachweisbar sein, bevor auf der Primärplatte von ihr eine Massenspektrallinie beobachtet wird⁴³. Es ist auf diese Weise leicht möglich, die Massen radioaktiver Atomkerne zuverlässig zu identifizieren. Insbesondere im Gebiet der seltenen Erden sind radioaktive Kerne, die bei der Uranspaltung entstehen, auf diese Weise identifiziert worden³⁰. Auch zur Feststellung der Massen der Isotope der neu entdeckten künstlichen Elemente Plutonium, Americium, Curium und Californium sind massenspektroskopische Methoden herangezogen worden⁴⁴.

Um die Massenzahl der in einer Reaktion beteiligten Kerne festzulegen, kann man auch die entstehenden

stabilen Kerne massenspektroskopisch untersuchen. Auf diese Weise findet man zum Beispiel, dass das Blei, das als Endprodukt beim natürlichen Zerfall eines Urans entsteht, die Massenzahl 206 besitzt, während das aus dem Thorium entstehende Blei die Massenzahl

208 aufweist⁴⁵. Dass Rubidium radioaktiv ist, war schon lange bekannt. Erst die massenspektroskopische Untersuchung des aus dem Rubidium entstandenen Strontiums erbrachte den Nachweis, dass das Rubidium 87 für seine Radioaktivität verantwortlich ist⁴⁶. Neuerdings konnte auf ähnliche Weise gezeigt werden, dass für die Radioaktivität des Rheniums das Rheniumisotop 187 verantwortlich gemacht werden muss, da in rheniumhaltigen Mineralien gefundenes Osmium fast ausschliesslich aus dem Osmiumisotop der Masse 187 bestand⁴⁷. Abbildung 21a zeigt ein Massenspektrum von normalem Osmium, in dem das Isotop der Masse 187 nur mit geringer Häufigkeit auftritt. Abbildung 21b stellt ein Massenspektrum von radiogenem Osmium dar. Man kann aus dem Alter des Minerals, aus dem eine radiogene Substanz gewonnen wird, auf die Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalls schliessen. Auf diese Weise wurde die Halbwertszeit des ^{87}Rb zu $6 \cdot 10^{10}$ Jah-

⁴⁵ F. W. ASTON, *Nature* 123, 313 (1929); *Proc. roy. Soc. [A]* 140, 535 (1933). – J. MATTAUCH und V. HAU, *Naturwissenschaften* 25, 763 (1937). – A. O. NIER, *Phys. Rev.* 55, 153 (1939).

⁴⁶ J. MATTAUCH, *Naturwissenschaften* 25, 189 (1937). – O. HAHN, F. STRASSMANN und E. WALLING, *Naturwissenschaften* 25, 189 (1937).

⁴⁷ H. HINTENBERGER, W. HERR und H. VOSHAGE, *Phys. Rev.* 95, 1690 (1954).

⁴² L. G. LEWIS und R. J. HAYDEN, *Rev. sci. Instr.* 19, 599 (1948); *Phys. Rev.* 74, 650 (1948).

⁴³ W. RALL, *Phys. Rev.* 70, 112 (1946).

⁴⁴ M. H. STUDIER und Mitarbeiter, *Phys. Rev.* 93, 1433 (1954). – C. M. STEVENS und Mitarbeiter, *Phys. Rev.* 94, 974, 1083, 1501 (1954).

ren bestimmt⁴⁸. Ungefähr in der gleichen Grössenordnung muss, wie die massenspektroskopische Untersuchung zeigte, auch die Halbwertszeit des Rheniums

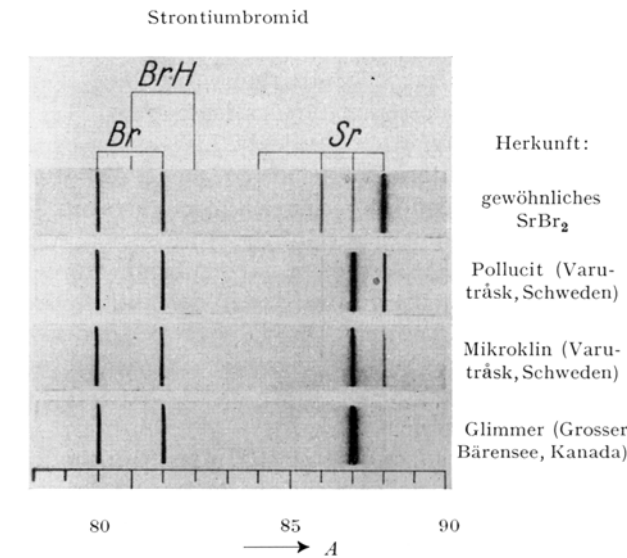


Abb. 20. Massenspektren von radiogenem Strontium, das aus verschiedenen rubidiumhaltigen Mineralien gewonnen wurde*. Zum Vergleich ist in der obersten Aufnahme ein Spektrum von normalem Strontium gezeigt.

* J. MATTAUCH, Naturwissenschaften 25, 189 (1937). – O. HAHN, F. STRASSMANN und E. WALLING, Naturwissenschaften 25, 189 (1937).

liegen⁴⁹, während früher ein viel grösserer Wert dafür angenommen wurde⁵⁰.

Mancher Atomkern fängt langsame Neutronen ein und wandelt sich dabei in einen Atomkern des gleichen

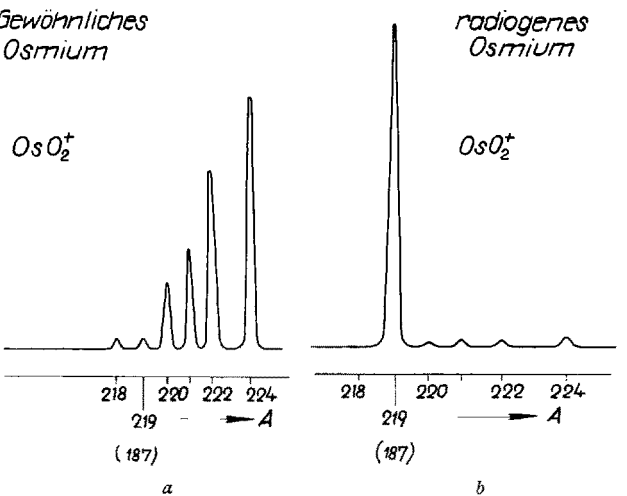


Abb. 21. Massenspektren von gewöhnlichem Osmium und radiogenem Osmium, das aus rheniumhaltigem Molybdänsulfid gewonnen wurde⁴⁷.

⁴⁸ O. HAHN und E. WALLING, Z. anorg. allg. Chem. 236, 78 (1938). – F. STRASSMANN und E. WALLING, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 B 1, 1 (1938).

⁴⁹ H. HINTENBERGER, W. HERR und H. VOSHAGE, Phys. Rev. 95, 1690 (1954). – W. HERR, H. HINTENBERGER und H. VOSHAGE, Phys. Rev. 1954, 1691.

⁵⁰ S. W. NALDRETT und W. LIBBY, Phys. Rev. 73, 487, 929 (1948).

Elementes um, der um eine Masseneinheit schwerer ist. In besonders hohem Masse werden Neutronen von Kadmium absorbiert. Kadmium hat aber 8 verschiedene Isotope, und es war lange Zeit unklar, welches davon den starken Neutroneneinfang zeigt. Ein Massenspektrum von einer Kadmiumprobe, die längere Zeit dem starken Neutronenfluss eines Kernreaktors ausgesetzt war, zeigt deutlich, dass sich dabei das Kadmiumisotop der Masse 113 fast vollständig in Kadmium 114 umgewandelt hat. Abbildung 22a zeigt ein Massenspektrum von normalem Kadmium, Abbildung 22b ein Massenspektrum von neutronenbestrahltem Kadmium⁵¹. In ähnlicher Weise wurde auch der Neutroneneinfang anderer Elemente, zum Beispiel von Samarium, Gadolinium und Quecksilber, bestimmt⁵².

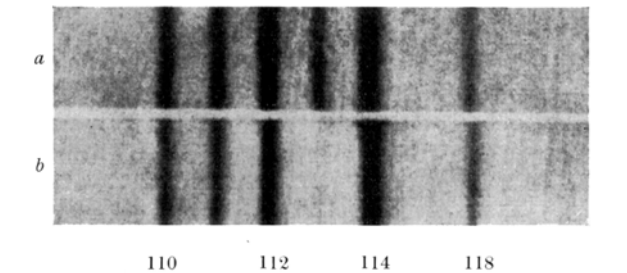


Abb. 22. Massenspektren von Kadmium. a normales Kadmium, b neutronenbestrahltes Kadmium. Das Isotop der Masse 113 wurde durch die Neutronen fast ganz aufgezehrt und in Kadmium 114 umgewandelt⁵¹.

Für manchen radioaktiven Atomkern bestehen zwei verschiedene Möglichkeiten für eine Umwandlung. So kann sich zum Beispiel das Kaliumisotop der Masse 40 entweder durch die Emission eines negativen Elektrons in ein Kalzium-Isotop oder durch Einfang eines Elektrons aus der Atomhülle (K-Einfang) in ein Argon-Isotop der Masse 40 umwandeln. Das Verzweungsverhältnis für diesen dualen Zerfall lässt sich aus den in einer bestimmten Zeit gebildeten Mengen Argon und Kalzium ermitteln. Es handelt sich dabei in der Regel um sehr kleine Mengen, auch wenn lange Beobachtungszeiten (geologische Zeiten) angewendet werden. Diese kleinen Mengen lassen sich aber recht genau auf massenspektroskopischem Wege nach der sogenannten Verdünnungsmethode ermitteln, die in Abschnitt C II genauer beschrieben wird. Auf diese Weise sind die Verzweungsverhältnisse für den dualen Zerfall einer Reihe β -aktiver Kerne, zum Beispiel von ⁶⁴Cu, ⁸⁰Br, ⁸²Br, ¹²⁸J, ¹⁵²Eu und ¹⁵⁴Eu bestimmt worden⁵³.

Nach der massenspektroskopischen Verdünnungsmethode erfolgte auch eine Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Uranspaltprodukte nach den ver-

⁵¹ A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 71, 829 (1947).

⁵² R. E. LAPP, J. R. VAN HORN und A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 70, 104 (1946); 71, 745 (1947). – A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 74, 505 (1948). – M. G. INGRAM, D. C. HESS und R. J. HAYDEN, Phys. Rev. 71, 561 (1947).

⁵³ M. G. INGRAM, Ann. Rev. Nucl. Sci. 4, 81 (1954).

schiedenen Massen⁵⁴. Dabei zeigte sich eine Feinstruktur, die bei der chemischen Ermittlung der Häufigkeitsverteilung noch nicht erkennbar war (Abb. 23).

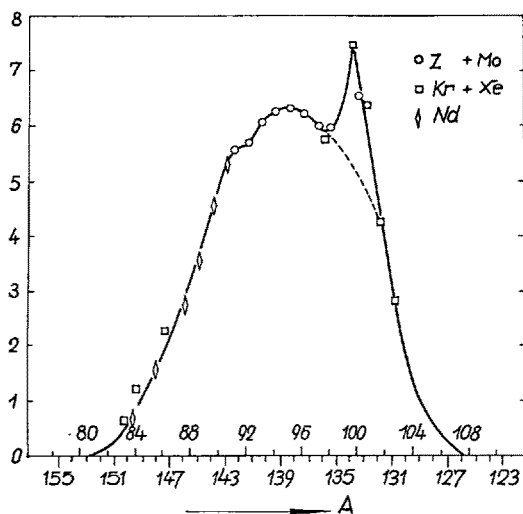


Abb. 23. Massenspektrometrisch bestimmte Häufigkeitsverteilung der Uranspaltprodukte*.

* L. E. GLENDININ, R. P. STEINBERGER, M. G. INGRAM und D. C. HESS, Phys. Rev. 84, 860 (1951).

Da ein Körper sowohl auf der *Erdoberfläche* als auch im *Weltraum* einem zwar geringen, aber lange *andauernden Bombardement durch Strahlen* ausgesetzt ist, die *Kernumwandlungen* erzeugen können, so wird auch ein ursprünglich ideal reiner Körper durch Kernumwandlungsprozesse im Laufe der Zeit spurenweise verunreinigt. Die dabei entstehenden Elemente haben dann in der Regel eine ganz andere Isotopenzusammensetzung, als diese Elemente normalerweise in der Natur aufweisen. So wurden durch massenspektroskopische Untersuchungen sowohl Kernumwandlungen in Eisenmeteoriten, die von der kosmischen Strahlung herühren⁵⁵, als auch Kernumwandlungen durch radioaktive Strahlen in Mineralien auf der Erde nachgewiesen⁵⁶.

Durch die massenspektroskopische Isotopenhäufigkeitsmessungen lassen sich auch *Halbwertszeitbestimmungen an radioaktiven Kernen* durchführen. So erleidet zum Beispiel das Uran-Isotop der Masse 238 nach einem α -Zerfall zwei kurzlebige β -Zerfälle und geht dadurch wieder in ein langlebiges α -strahlendes

Uran-Isotop mit der Masse 234 über. Im normalen Uran sind diese beiden Isotope im radioaktiven Gleichgewicht, und es müssen sich dann ihre Häufigkeiten wie die Halbwertszeiten verhalten. Man kann daher mit Hilfe einer Isotopenhäufigkeitsbestimmung am Uran die Halbwertszeit von Uran 234 aus der Halbwertszeit von Uran 238 ermitteln. Auf diese Weise konnte die Halbwertszeit für das Isotop ^{234}U , $T_{234} = 2,29 \cdot 10^5$ Jahre ermittelt werden⁵⁷. Liegen von einem Element radioaktive Isotope in genügender Menge gemischt mit stabilen Isotopen vor, so kann man aus der zeitlichen Abnahme der Häufigkeit des radioaktiven Isotops im Vergleich zu einem stabilen Isotop aus dem Massenspektrum die Halbwertszeit des aktiven Isotops sehr genau ermitteln. Die Halbwertszeiten der bei der Uranspaltung entstehenden radioaktiven Isotope von Krypton und Xenon, ^{85}Kr und ^{133}Xe , sind auf diese Weise gemessen worden⁵⁸.

5. *Herstellung getrennter Isotope*⁵⁹. Massenspektroskopische Methoden stellen nicht nur ein unentbehrliches Hilfsmittel zur Kontrolle der bei der Anreicherung und Reindarstellung von Isotopen erzielten Ergebnisse dar, sondern bilden selbst ein wirksames Verfahren zur Isotopenanreicherung. Ein gewöhnliches Massenspektrometer ist ja bereits eine Anordnung, mit der die Isotope eines Elements vollständig getrennt werden können. Die dabei auftretenden Ionenströme sind aber so klein, dass erst nach jahrelangem, ununterbrochenem Betrieb gerade noch wägbare Mengen von den häufigsten Isotopen erhalten werden können. Um befriedigende Trennleistungen zu erhalten, mussten sowohl die Ionenquellen als auch die Ablenkfelder und das Kollektorsystem den speziellen Anforderungen zur elektromagnetischen Isotopentrennung in wägbaren Mengen angepasst werden. Über Ionenquellen, welche die für diesen Zweck notwendigen hohen Ionenströme liefern, wurde bereits in Abschnitt B I berichtet. Zur Ablenkung müssen entsprechend grosse Magnetfelder (grosser Ablenkradius und grosser Polschuhabstand) verwendet werden, die durch entsprechende Formgebung der Polschuhe⁶⁰ oder durch geeignete Inhomogenitäten die Fokussierung von Ionenbündeln grosser Divergenz aus verhältnismässig breiten und langen Schlitzen ermöglichen. Ferner werden als Auffänger Taschen aus geeignetem Material verwendet, die einen

⁵⁷ A. O. NIER, Phys. Rev. 55, 150 (1939). – O. CHAMBERLAIN, D. WILLIAMS und P. YUSTER, Phys. Rev. 70, 580 (1946).

⁵⁸ H. G. THODE und R. L. GRAHAM, Canad. J. Res. [A] 25, 1 (1947). – H. G. THODE, Nucleonics 3, No. 3, 14 (1948). – J. MACUAMARA, C. B. COLLINS und H. G. THODE, Phys. Rev. 75, 532 (1949). – J. MACUAMARA und H. G. THODE, Phys. Rev. 80, 471 (1950).

⁵⁹ R. H. V. M. DAWTON und M. L. SMITH, *The Electromagnetic Separation of Isotopes*, Quart. Rev. chem. Soc. London 9, Nr. 1 (1955). – M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956).

⁶⁰ H. HINTENBERGER, Z. Naturf. 3a, 669 (1948); Rev. sci. Instr. 20, 748 (1949). – R. H. DAWTON, *A High Resolution Electromagnetic Separator for Active Materials*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 208.

⁵⁴ M. G. INGRAM, *The Mass Spectrometer as a Tool for Studying Nuclear Reaction*, in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 151. – H. EWALD und H. HINTENBERGER, *Methoden und Anwendung der Massenspektroskopie* (Verlag Chemie, Weinheim 1953), Abschnitt VIII C. – L. E. GLENDININ, R. P. STEINBERGER, M. G. INGRAM und D. C. HESS, Phys. Rev. 84, 860 (1951).

⁵⁵ F. A. PANETH, P. REASBECK und K. I. MAYNE, Geochim. cosmochim. Acta 2, 300 (1952). – K. I. MAYNE, F. A. PANETH und P. REASBECK, Nature 172, 200 (1953). – W. GENTNER und J. ZÄHRINGER, Z. Naturf. 10a, 498 (1955). – P. REASBECK und K. I. MAYNE, Nature 176, 733 (1955).

⁵⁶ W. H. FLEMING und H. G. THODE, Phys. Rev. 90, 857 (1953). – G. W. WETHERILL, Phys. Rev. 96, 679 (1954).

Verlust des getrennten Materials durch Zerstäuben oder Verdampfen verhindern. Laboratoriumsmässige Isotopentrenner, die getrennte Isotope in der Grössenordnung von 10^{-6} bis 10^{-3} Gramm je Stunde zu erzeugen gestatten, sind schon seit langem in verschiedenen Laboratorien in Betrieb⁶¹. Eine besonders starke Förderung hat aber der Ausbau elektromagnetischer Trennanlagen erst während des letzten Krieges in den Vereinigten Staaten durch das Bestreben erhalten, das spaltbare Uranisotop der Masse 235 zur Herstellung einer Uranbombe in stark angereicherter Form herzustellen. In der Tat gelang es in Fabrikanlagen, in denen grosse elektromagnetische Massentrenner, sogenannte Calutrons, in grosser Zahl gleichzeitig betrieben wurden, Uran 235 kilogrammweise darzustellen⁶². Nachdem später die Anreicherung von Uran 235 nach rationelleren Methoden möglich war, wurden diese Trennanlagen zum Grossteil wieder stillgelegt. Ein Teil aber ist zur Herstellung von getrennten Isotopen von anderen Elementen für wissenschaftliche Zwecke umgestellt worden. Bis jetzt wurden in den USA. mit Ausnahme des Elementes Osmium, das besondere Schwierigkeiten bei der Ionenherstellung bietet, von jedem zusammengesetzten Element auf elektromagnetischem Wege getrennte Isotope hergestellt. Auch in anderen Ländern, vor allem in England (Harwell), sind elektromagnetische Massentrenner in Betrieb, die es Wissenschaftlern ermöglichen, getrennte stabile Isotope für ihre Untersuchungen zu beziehen⁶³.

6. Ein sehr weites Feld für massenspektroskopische Untersuchungen befasst sich mit den durch Elektronenstoss verursachten *Ionisations- und Dissoziationsprozessen* und damit im Zusammenhang mit Fragen der Molekülstruktur. Man führt dazu die zu untersuchende gasförmige bzw. verdampfte Substanz unter geringem Druck in den Ionisationsraum einer Elektronenstoss-Ionenquelle eines Massenspektrometers ein und sieht nach, welche Massen die dabei entstehenden Ionen besitzen und mit welchen Häufigkeiten sie bei verschiedenen Energien der stossenden Elektronen auftreten. Von besonderem Interesse sind die Appearance-Potentiale der verschiedenen Ionenarten, das sind die kleinsten Elektronenenergien, die zur Erzeugung

der betreffenden Massenlinien führen. Daraus lassen sich Ionisierungsarbeiten ableiten und bei mehratomigen Molekülen Rückschlüsse auf die sich beim Stoss abspielenden Anregungs- und Dissoziationsprozesse ziehen⁶⁴. Auch beim Stoss entstehende metastabile Molekülbruchstücke lassen sich auf diese Weise beobachten⁶⁵. Durch geeignete Massnahmen gelingt es ferner, beim Dissoziationsprozess ursprünglich ungeladene Molekülbruchstücke im Massenspektrometer nachzuweisen. Auch die durch Ionenstoss erzeugten geladenen Bruchstücke sind massenspektrometrisch untersucht worden⁶⁶.

7. Eine Reihe von massenspektroskopischen Arbeiten befasst sich mit Vorgängen an der *Oberfläche von festen Körpern*, insbesondere von Metallen. Dabei kann das Massenspektrometer entweder als Gerät zur Herstellung genau definierter Ionenstrahlen dienen, mit denen die Oberflächen beschossen werden, wie das zum Beispiel bei den Untersuchungen der Auslösung von Elektronen an Metalloberflächen durch Ionenbombardement⁶⁷ oder bei Arbeiten über die Reflexion von Ionen an Metalloberflächen der Fall ist⁶⁸. Es können aber auch die durch verschiedene Prozesse von einer Metalloberfläche abgelösten Ionen massenspektroskopisch analysiert werden, wie das bei Untersuchungen über thermische Ionen², der Ionenemission durch hohe elektrische Felder an Metallspitzen⁶⁹ oder bei der Untersuchung über die von einer Metalloberfläche durch Elektronen- oder Ionenbombardement abgelösten Ionen der Fall ist⁷⁰ (siehe zum Beispiel auch Secondary Ion Ion Source⁷¹).

8. Die Beobachtung der Intensität der Massenlinien einer chemischen Verbindung bei verschiedenen Temperaturen erlaubt es, *Dampfdruckkurven* auch noch bei Substanzen mit sehr niedrigem Dampfdruck aufzunehmen. Es ist dabei von besonderem Vorteil, dass man

⁶⁴ H. D. HAGSTRUM, Rev. mod. Phys. 23, 185 (1951); ferner in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 193.

⁶⁵ J. A. HIPPLE, R. E. FOX und E. W. CONDON, Phys. Rev. 69, 347 (1946). – J. MATTAUCH und H. LICHTBLAU, Phys. Z. 40, 16 (1939). – H. EWALD und A. HENGLEIN, Z. Naturf. 6a, 463 (1951).

⁶⁶ E. LINDHOLM, Proc. phys. Soc. London [A] 66, 1068 (1953). – Z. Naturf. 9a, 535 (1954).

⁶⁷ H. D. HAGSTRUM, Phys. Rev. 91, 543 (1953); Rev. sci. Instr. 24, 1112 (1953); Phys. Rev. 96, 325, 336 (1954). – M. G. INGRAM, R. J. HAYDEN und D. C. HESS in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 357. – W. PLOCH und W. WALCHER, in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 255; ferner Rev. sci. Instr. 22, 1028 (1951). – M. HIGATSBERGER, M. J. DEMOREST und A. O. NIER, J. appl. Phys. 25, 883 (1954).

⁶⁸ A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 34, 1493 (1929).

⁶⁹ M. G. INGRAM und R. GOMER, J. chem. Phys. 22, 1279 (1954); J. Amer. chem. Soc. 77, 500 (1955); Z. Naturf. 10a, 863 (1955). – F. KIRCHNER, Naturwissenschaften 6, 136 (1954).

⁷⁰ R. H. PLUMLEE und L. P. SMITH, J. appl. Phys.; ferner in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 223. – R. HERZOG und F. P. VIEHÖCK, Phys. Rev. 76, 855 (1949).

⁷¹ M. G. INGRAM und R. J. HAYDEN, *Handbook on Mass Spectroscopy*, Nuclear Science Rep. No. 14, Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council (Washington 1954).

⁶¹ J. KOCH, On a type of medium size electromagnetic isotope separator for nuclear research laboratories, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publication, London 1956), S. 214. – H. EWALD und H. HINTENBERGER, *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie* (Verlag Chemie, Weinheim 1953), S. 158 und 202. – R. H. BERNAS und A. O. NIER, Rev. sci. Instr. 19, 895 (1948). – R. BERNAS, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 262. – W. WALCHER, Z. Phys. 121, 719 (1943).

⁶² H. D. SMYTHE, *Atomic Energy for Military Purposes* (Princeton Univ. Press, Princeton N.Y. USA. 1946), deutsch von F. DESSAUER (Ernst-Reinhardt-Verlag, Basel 1947).

⁶³ C. P. KEIM und P. S. BAKER, *Distribution and Utilisation of Electromagnetically Enriched Isotopes from 1946–1955*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Butterworth Scientific Publications, London 1956), S. 110.

bei diesem Verfahren Fälschungen durch den Dampfdruck von Verunreinigungen völlig ausschliessen kann. Bei solchen Untersuchungen zeigte es sich, dass von vielen Stoffen, besonders von Germanium und von Kohlenstoff, eine grössere Zahl mehratomiger Moleküle mit beträchtlicher Häufigkeit auftreten. Beim Germanium hat man bis zu 8atomige Moleküle beobachtet⁷².

9. Es gibt noch eine Reihe anderer Anwendungen der Massenspektroskopie in der Physik, wie zum Beispiel die Untersuchung von Diffusionsvorgängen oder von Absorptionserscheinungen usw.⁷³, auf die aber aus Platzmangel hier nicht weiter eingegangen werden kann.

II. Anwendungen in der Chemie

1. Das Grundprinzip der Massenspektroskopie legt ihrem Wesen nach bereits die Verwendung massenspektroskopischer Methoden in der analytischen Chemie nahe. Insbesondere bei *Gasanalysen* haben sich Massenspektrometer sehr gut bewährt. Es werden dazu in der Regel einfach fokussierende Massenspektrometer mit einer Elektronenstoss-Ionenquelle verwendet. Es genügen schon sehr kleine Gasmengen für eine Analyse, und der Zeitaufwand ist meist kleiner als bei einer Gasanalyse nach gewöhnlichen Methoden. Vor allem zur Überwachung von Verunreinigungsbeimengungen in Gasen während eines Fabrikationsprozesses sind Massenspektrometer sehr geeignet. Es kann sich zum Beispiel um die dauernde Kontrolle des Sauerstoffgehaltes im Schutzgas einer Ofenanlage handeln oder, um ein anderes Beispiel zu nennen, um die laufende Kontrolle des O_2 , N_2 , HF , CO_2 und F_3C im UF_6 Gehaltes im Gas einer Diffusionsanlage zur Trennung der Uranisotope. Besonders zur Untersuchung von *Kohlenwasserstoffdampfgemischen*⁷⁴ erweist sich das massenspektrometrische den sonst üblichen chemischen Verfahren ausgesprochen überlegen⁷⁵. Kohlenwasserstoffmoleküle haben sehr komplizierte Massenspektren. Da sie durch Elektronenstoss in eine Reihe ionisierter Bruchstücke zerfallen, kann von jedem Molekül eine Vielzahl von Linien auftreten. Wenn aber die Ioni-

sierungsbedingungen in der Ionenquelle konstant gehalten werden (besonders muss die Beschleunigungsspannung der Elektronen konstant sein), dann sind die einzelnen Bruchstücke und die Häufigkeiten, mit der sie auftreten, für jeden Kohlenwasserstoff charakteristisch und können zu seinem qualitativen und quantitativen Nachweis herangezogen werden. In Abbildung 24 sind die Massenspektren der einfachen Kohlen-

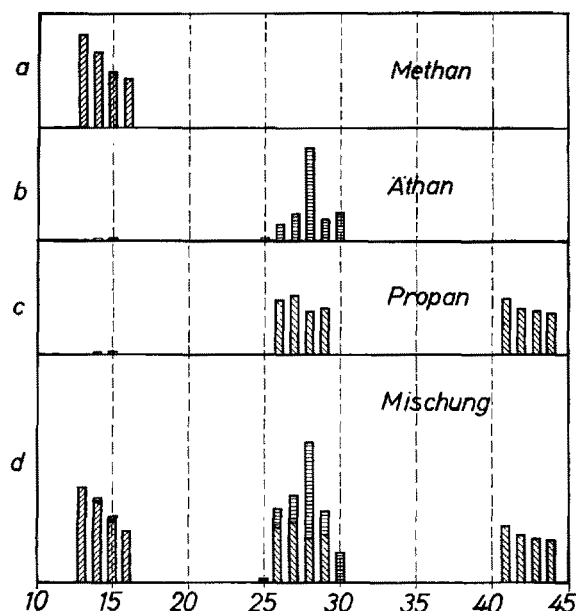


Abb. 24. Massenspektren zur Darstellung einer Kohlenwasserstoffanalyse*.

* Catalog of Mass Spectral Data, Amer. Petrol. Inst. Res. Prog. 44.

wasserstoffe Methan, Äthan und Propan wiedergegeben. Im Massenspektrum eines Gemisches überlagern sich die Linien der einzelnen Komponenten linear, und ein Gemisch aus gleichen Teilen dieser 3 Kohlenwasserstoffe würde das im untersten Feld von Abbildung 24 dargestellte Aussehen haben. Bei einer Kohlenwasserstoffanalyse ist das gesamte Spektrum in seine einzelnen Komponenten zu zerlegen. Man muss somit die Massenspektren der einzelnen Komponenten genau kennen. Mit dem verwendeten Massenspektrometer werden daher zunächst Eichspektren von den einzelnen Komponenten aufgenommen und dabei die Empfindlichkeit des Instruments für jede Komponente bestimmt. Um das Spektrum des Gemisches in seine Komponenten zu zerlegen, beginnt man am besten bei den schwersten Linien. In unserem Beispiel rühren die Linien von der Masse 41 bis 44 vom Propan allein her. Ihre Häufigkeit bestimmt die Menge des Propan, die in dem Gemisch enthalten ist. Man zieht dann die vom Propan herrührenden Anteile von den Linien des Gesamtspektrums ab. Die schwersten Linien des Restspektrums von der Masse 25 bis zur Masse 30 sind dann allein auf den Anteil des Äthans zurückzuführen. Zieht man auch das Äthan ab, so gehört der übrigbleibende

⁷² R. E. HONIG, *Analyt. Chem.* 25, 1530 (1953); *J. chem. Phys.* 21, 573 (1953); 22, 126, 1610 (1954). – A. W. SEARCY und R. D. FREMAN, *J. chem. Phys.* 23, 88 (1955).

⁷³ H. EWALD und H. HINTENBERGER, *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie* (Verlag Chemie, Weinheim 1953).

⁷⁴ H. WASHBURN, *Mass Spectrometry*, in: *Physical methods in chemical analyses*, herausgegeben von G. BERL, Bd. I (Acord. Press, New York 1950), S. 587. – *Mass Spectrometry*. Report of a Conference organized by the Mass Spectrometry Panel of the Institute of Petroleum and held in Manchester April 20–21 (1950). (Published by the Inst. of Petroleum, 26, Portland Place, London W 1, 1952). – *Conference on Applied Mass Spectrometry* organized by the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum, held in Manchester 29–30 October 1953 (Published by the Inst. of Petroleum, 26, Portland Place, London W 1, 1954).

⁷⁵ In jüngster Zeit erwächst allerdings in der Gaschromatographie der massenspektroskopischen Kohlenwasserstoffanalyse eine leistungsfähige Konkurrenz.

Rest zum Methan. Das ist nur ein absichtlich einfach gewähltes Beispiel. In gleicher Weise kann man aber auch bei komplizierteren Kohlenwasserstoffgemischen verfahren, die sich aus 10 bis 15 verschiedenen Komponenten zusammensetzen können. Auch isomere Substanzen wie zum Beispiel Butan und Isobutan sind im Massenspektrum deutlich verschieden (Abb. 25). Das Auswerten des Massenspektrums einer Kohlenwasser-

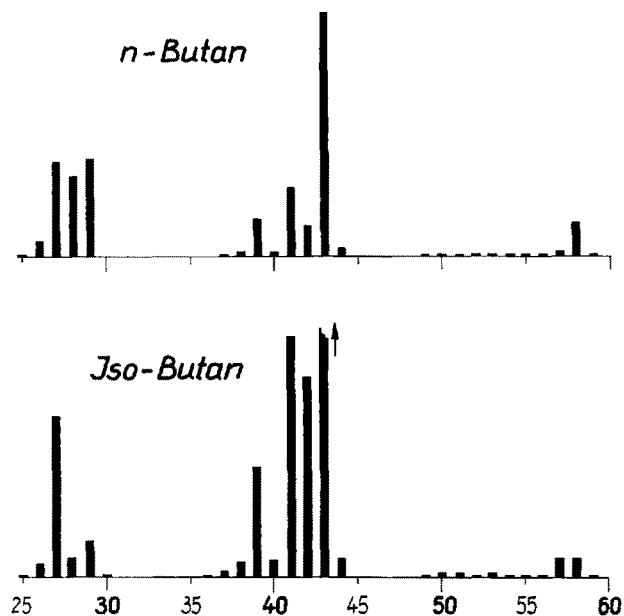


Abb. 25. Massenspektren isomerer Verbindungen: Normal Butan und Iso-Butan.

stoffmischung läuft im wesentlichen auf die Lösung von n -linearen Gleichungen mit n -Unbekannten hinaus. Trotz des etwas umständlich erscheinenden Auswerteverfahrens lassen sich massenspektrometrische Analysen von komplizierten Kohlenwasserstoffgemischen in Stunden durchführen, während nach den üblichen chemischen Methoden Tage oder Wochen dazu erforderlich sind. Das ist besonders bei Kontrollanalysen während mancher Produktionsprozesse von grosser Bedeutung. Daher haben sich Massenspektrometer, die dazu von mehreren Firmen als käufliche Instrumente hergestellt werden, auch in der Industrie eingebürgert und besonders in der Petroleumindustrie bewährt, zumal sich massenspektroskopische Methoden auch zur Untersuchung hochmolekularer Substanzen, wie zum Beispiel von Schwerölen, verwenden lassen⁷⁶.

⁷⁶ M. J. O'NEAL, *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 217. — *Conference on Applied Mass Spectrometry* organized by the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum, Manchester, 29–30 October 1953, paper No. 2.

2. Etwas schwieriger und noch nicht so weit durchgebildet wie die Gasanalyse ist die massenspektroskopische *Analyse fester Stoffe*. Meist wird dabei ein Hochfrequenzfunke zur Ionenerzeugung benutzt. Weil dann aber die Ionen verschiedene Energien besitzen, werden hierfür am zweckmässigsten doppelfokussierende Apparate verwendet. Am besten eignet sich das Verfahren zur Bestimmung von geringen Zusätzen oder Verunreinigungen in Metallen. Auch hier muss man zuerst mit Hilfe eines Massenspektrums von einer Probe bekannter Zusammensetzung eine Eichung durchführen, bevor die einzelnen Komponenten quantitativ bestimmt werden können. Das Verfahren ist vor allem zu Stahlanalysen ausgearbeitet worden⁷⁷. Dabei wurde ein doppelfokussierendes Massenspektrometer verwendet (elektrischer Ionennachweis). Wenn sehr geringe Verunreinigungsspuren in einem Metall nachgewiesen werden sollen, wird man aber besser photographische Platten zum Ionennachweis benutzen, weil dann die Wirkung schwacher Ionenströme durch längeres Belichten summiert werden kann⁷⁸. Abbildung 26 zeigt ein Massenspektrum von den leichten Elementen, die als Verunreinigungsspuren in einer Uranprobe enthalten waren⁷⁹. Es handelt sich dabei um ein Eichspektrum, zu dessen Aufnahme 10 mg Uran verbraucht worden sind. Die im Massenspektrum auftretenden Verunreinigungsspuren liegen in der Grössenordnung 10^{-3} bis $10^{-5}\%$. In Abbildung 27 sind Massenspektren von «reinem» Blei, «reinem» Aluminium und in der unteren Figur von Germanium, dem $3 \cdot 10^{-6}$ Teile Antimon zugesetzt worden sind, zu sehen⁸⁰. Spurenanaly-

⁷⁷ J. G. GORMAN, E. J. JONES, J. A. HIPPLE, *Analyt. Chem.* 23, 438 (1951).

⁷⁸ Das kann allerdings nicht beliebig lange geschehen, weil mit der Belichtungszeit auch der Streuuntergrund auf der Photoplatte anwächst.

⁷⁹ M. G. INGRAM, *J. phys. Chem.* 57, 809 (1953).

⁸⁰ N. B. HANAY, *Rev. sci. Instr.* 25, 644 (1954).

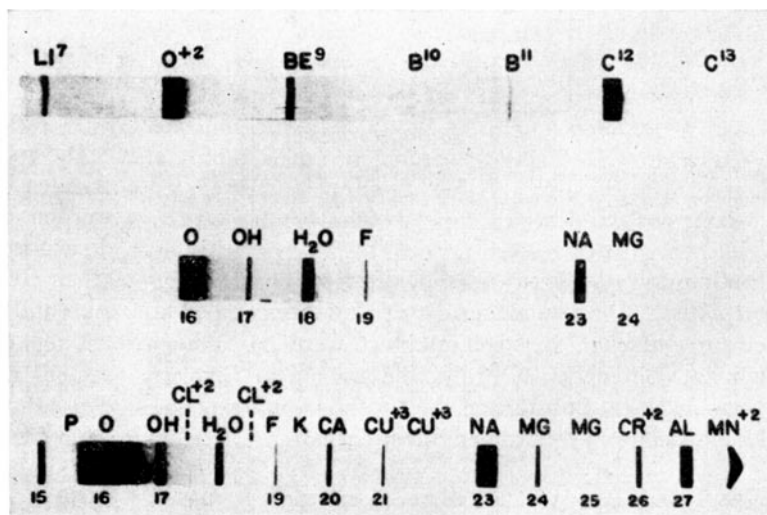


Abb. 26. Verunreinigungsspuren leichter Elemente in einer Uranprobe⁷⁹.

sen dieser Art sind zunächst noch auf Laboratorien beschränkt, die sich ihre Massenspektrographen selbst bauen. Da aber von mehreren Firmen, die Massenspektrometer herstellen, auch mit der technischen Entwicklung doppelfokussierender Massenspektrographen begonnen wurde, ist zu erwarten, dass käufliche Instrumente für solche Analysen bald zu erhalten sein werden.

bekannte Menge x soll bestimmt werden. Natürliches Silber hat zwei Isotope mit den Massenzahlen 107 und 109, die gleich häufig in der Natur auftreten. Das Massenspektrum von gewöhnlichem Silber besteht also aus zwei gleich intensiven Linien (Abb. 28a). In unserer Probe sind also $\frac{1}{2} x$ Atome ^{107}Ag und $\frac{1}{2} x$ Atome ^{109}Ag enthalten. Wir geben nun y Atome Silber hinzu, das

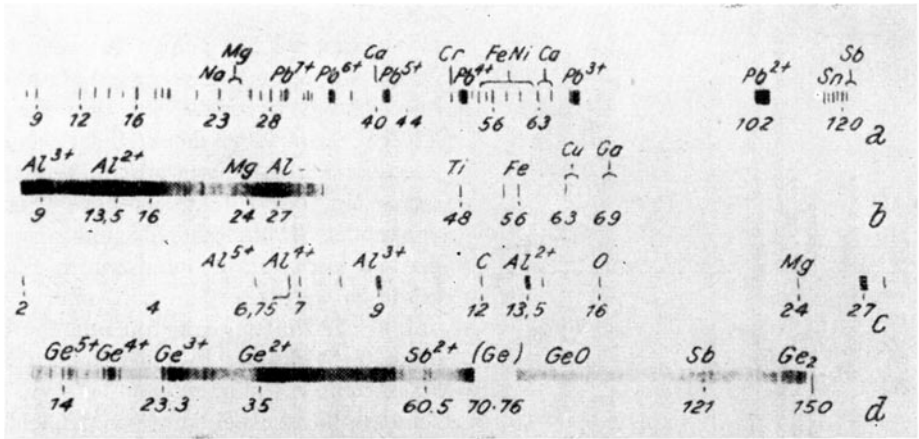


Abb. 27. Massenspektren a von «reinem» Blei, b und c von «reinem» Aluminium und d von Germanium mit $3 \cdot 10^{-6}$ Teilen Antimonzusatz⁸⁰.

3. Ein Analysenverfahren, das besonders auf die Erfordernisse der Massenspektroskopie zugeschnitten ist und mit dem sehr kleine Substanzen recht genau

nur aus dem Isotop ^{107}Ag besteht und in dessen Massenspektrum also nur eine Linie auftritt (Abb. 28b). Dann sind in der Probe ($\frac{1}{2} x + y$) Atome ^{107}Ag und $\frac{1}{2} x$ Atome ^{109}Ag enthalten. Wenn wir die Probe gut durchmischen, etwas Silber abtrennen (die Abtrennung braucht nicht quantitativ zu sein, was oft einen grossen Vorteil darstellt), so wird im Massenspektrometer ein Häufigkeitsverhältnis von ^{107}Ag zu ^{109}Ag beobachtet, das gegeben ist durch:

$$h = \frac{x/2 + y}{x/2}$$

Daraus kann man die unbekannte Silbermenge

$$x = \frac{2y}{2h - 1} \tag{7}$$

ermitteln.

Die ersten Verdünnungsanalysen mit angereicherten stabilen Isotopen sind von Biochemikern durchgeführt worden, die mit Hilfe von schwerem Stickstoff als Indikatorisotop Aminosäuren in komplizierten organischen Stoffgemischen quantitativ bestimmten (siehe Abschnitt CIV). Sie haben dazu mit angereichertem ^{15}N die zu bestimmende Aminosäure synthetisch hergestellt, eine bekannte Menge davon der zu analysierenden Substanz zugefügt, mit ihr gut durchgemischt und dann die zu bestimmende Säure abgetrennt. Der Stickstoff aus der abgetrennten Probe wurde dann massenspektroskopisch analysiert. Es war dabei besonders vorteilhaft, dass die Abtrennung der Aminosäure nicht quantitativ zu erfolgen brauchte, weil eine quantitative

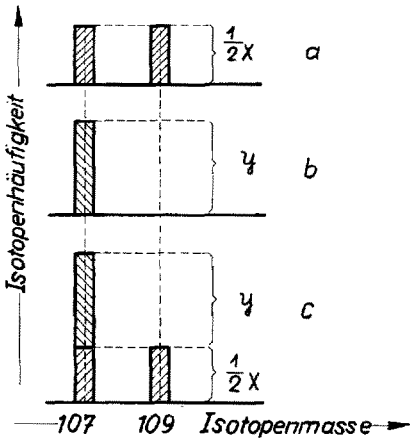


Abb. 28. Schematische Darstellung von Massenspektren zur Verdünnungsanalyse. a Normales Silber (unbekannte Menge x), b angereichertes Silber (bekannte Menge y), c Mischung von a und b.

bestimmt werden können, ist das *Isotopenverdünnungsverfahren*⁸¹. Die Grundzüge dieses Verfahrens sollen an einem einfachen Beispiel erläutert werden. Nehmen wir an, in irgendeiner Probe, die aus einem Gemisch verschiedener Substanzen bestehen kann, sei eine kleine Menge von x Atomen Silber enthalten. Diese un-

⁸¹ M. G. INGRAM, Ann. Rev. nucl. Sci. 4, 81 (1954). - H. HINTENBERGER, A Survey of the Use of Stable Isotopes in Dilution Analyses, in: M. L. SMITH, Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry, Butterworth Scientific Publications (London 1956).

Abtrennung in diesen Fällen gar nicht möglich gewesen wäre⁸².

Verdünnungsanalysen wurden auch dazu verwendet, um Elementaranalysen von den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel durchzuführen⁸³.

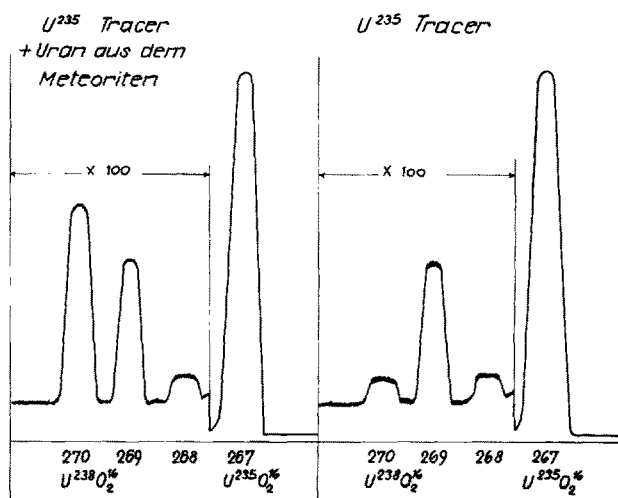


Abb. 29. Massenspektren zur Uranbestimmung in Meteoriten nach der Verdünnungsmethode⁸⁵.

Bei einer Sauerstoffbestimmung wird beispielsweise eine gewogene Menge der zu analysierenden Substanz in einem Reaktionsgefäß aus Platin, zusammen mit einer bekannten Menge Sauerstoff, bei dem das schwere Isotop ^{18}O angereichert ist, etwa 15 min lang auf 800°C erhitzt. Dabei tritt ein Austausch der Sauerstoffatome zwischen der markierten und der zu analysierenden Probe ein. Dann wird dem Reaktionsgefäß Sauerstoff entnommen, im Massenspektrometer die Isotopenhäufigkeiten gemessen und aus der Verdünnung, die das Indikatorisotop ^{18}O erlitten hat, nach (7) der Sauerstoff in der zu analysierenden Probe bestimmt. Man muss bei einer solchen Bestimmung ein Platingefäß verwenden, weil bei Verwendung von Porzellan oder Glas der Sauerstoff der Gefäßwand bei hohen Temperaturen am Isotopenaustausch mit teilnehmen und die Analyse fälschen würde.

Verdünnungsanalysen haben sich sehr gut bei der quantitativen Bestimmung der geringen Substanz-

mengen bewährt, die beim natürlich radioaktiven Zerfall oder bei künstlichen Atomumwandlungen entstehen. Es war davon schon in Abschnitt CI die Rede⁸⁴, darum wollen wir uns hier nur auf die Beschreibung eines Beispiels, nämlich der Bestimmung von Uran in einem Meteoriten beschränken, das vielleicht am eindringlichsten zeigt, wie kleine Substanzmengen noch recht genau nach dem Isotopenverdünnungsverfahren bestimmt werden können⁸⁵. In Abbildung 29 ist in der rechten Teilfigur das Massenspektrum einer elektromagnetisch angereicherten Probe von ^{235}U zu sehen, das bei dieser Untersuchung als Indikatorisotop verwendet wurde. Das Massenspektrum ist mit UO_2 -Ionen aufgenommen worden, die man auf thermischem Wege gut erhalten kann. Die Linie bei der Masse 267 entspricht dem Ion $^{235}\text{U } ^{16}\text{O}_2$. Die beiden Linien bei 268 und 269 sind hier belanglos, sie entsprechen dem ^{235}U kombiniert mit den seltenen schweren Sauerstoffisotopen der Masse 17 und 18. Bei der Masse 270 ist noch ein Rest von dem im natürlichen Zustand häufigsten Uranisotop der Masse 238 zu finden, das nicht ganz abgetrennt werden konnte. Zur Uranbestimmung wurde eine bekannte Menge des Meteoriten (etwa 1 g) aufgelöst und eine bekannte Menge des angereicherten ^{235}U (etwa $1 \cdot 10^{-6}\text{ g}$) zugefügt. Dann ist Uran abgeschieden und im Massenspektrometer untersucht worden. Man sieht in der linken Teilfigur von Abbildung 29 sofort, dass in der untersuchten Meteoritenprobe etwa 5mal mehr ^{238}U enthalten gewesen sein muss als in der zugefügten ^{235}U -Menge. Da insgesamt etwa $1 \cdot 10^{-6}\text{ g } ^{235}\text{U}$ zugefügt wurde und darin, wie aus der rechten Teilfigur zu sehen ist, etwa 1% , also etwa $1 \cdot 10^{-9}\text{ g } ^{238}\text{U}$ vorhanden war, so sind in dem untersuchten Stück des Meteoriten etwa $5 \cdot 10^{-9}\text{ g U}$ enthalten gewesen.

Aber nicht nur die Verwendung des Massenspektrometers als Analyseninstrument ist für den Chemiker von Interesse, es gibt noch eine Reihe anderer Möglichkeiten, die die Lösung chemischer Probleme auf massenspektroskopischem Wege ermöglichen. Wenn in unmittelbarer Nähe des Stossraumes der Ionenquelle eines Massenspektrometers eine heizbare Reaktionskammer angebracht wird, so dass geringe Mengen des Reaktionsgemisches durch eine feine Öffnung in den Stossraum gelangen können, können Gasreaktionen, insbesondere der Ablauf von Verbrennungsprozessen, genau verfolgt werden⁸⁶. Auch die Bildung von freien Radikalen bei hohen Temperaturen oder die Geschwindigkeit der Vereinigung von Radikalen kann auf diese

⁸² D. RITTENBERG, *The use of ^{15}N and D for the study of chemical processes in the living cell. Rapports et Discussions sur les Isotopes*. (Inst. Internat. de Chimie Solvay, Brüssel). – R. SCHÖNHEIMER, *The Dynamic State of Body Constituents* (Harvard Univ. Press, 1942). – H. EWALD und H. HINTENBERGER, *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie* (Verlag Chemie, Weinheim 1953). – H. HINTENBERGER, *A Survey of the Use of Stable Isotopes in Dilution Analysis*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry*, Butterworth Scientific Publications (London 1956), S. 177.

⁸³ A. V. GROSSE, S. G. HINDIN und A. D. KIRSHENBAUM, *Analyt. Chem.* 21, 386 (1949). – H. HINTENBERGER, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry*, Butterworth Scientific Publications (London 1956).

⁸⁴ H. EWALD und H. HINTENBERGER, *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie* (Verlag Chemie, Weinheim 1953). – M. G. INGRAM, *Ann. Rev. nucl. Sci.* 4, 81 (1954). – H. HINTENBERGER, *A Survey of the Use of Stable Isotopes in Dilution Analysis*, in: M. L. SMITH, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry*, Butterworth Scientific Publications (London 1956), S. 177.

⁸⁵ D. C. HESS, H. BROWN, M. G. INGRAM, C. PATTERSON und G. TILTON, in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 183.

⁸⁶ G. C. ELTENTON, *J. chem. Phys.* 15, 455 (1947).

Weise untersucht werden⁸⁷. Die bereits früher erwähnte Messung von *Dampfdrücken*, aus deren Temperaturabhängigkeit sich die *Sublimationswärmen* ermitteln lassen, werden ebenfalls für den Chemiker von Interesse sein. Solche Dampfdruckmessungen mit gleichzeitiger Analyse der molekularen Zusammensetzung der Dämpfe an sehr *schwer verdampfenden Substanzen*, wie zum Beispiel an Kohlenstoff, wurde auf diese Weise mit einer hochoverhitzten Knudsenzelle, die unmittelbar an die Ionenquelle angebaut war, durchgeführt⁸⁸. Ebenso ist die molekulare Zusammensetzung der mit verschiedenen schwer verdampfenden *Metalloxyden* (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SrO) bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht befindlichen Dampfkomponenten massenspektrometrisch ausführlich untersucht worden⁸⁹. Zahlreiche massenspektroskopische Arbeiten beschäftigen sich mit der Aufklärung *chemischer Reaktionsmechanismen* unter Verwendung angereicherter stabiler Isotope⁹⁰. Aus Raum-mangel kann jedoch keine Vollständigkeit in diesem Bericht angestrebt werden.

III. Anwendungen in der Geologie

1. Altersbestimmungen nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz

a) Nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz nimmt die Zahl N der Atome einer radioaktiven Substanz, die zur Zeit $t = 0$ N_0 betragen möge, exponentiell ab, das heisst, die Zahl ihrer Atome N zur Zeit t beträgt

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} = N_0 \cdot e^{-\frac{0,69}{T} \cdot t}, \quad (8)$$

λ nennt man die Zerfallskonstante und $T = \ln 2 / \lambda$ ist die Halbwertszeit. Die Zahl der Atome ΔN , die in der Zeit t zerfallen und damit auch die Zahl der in dieser Zeit gebildeten Atome der Tochtersubstanz ist gegeben durch

$$\Delta N = N_0 [1 - e^{-\lambda t}] = N [e^{\lambda t} - 1]. \quad (9)$$

Wenn N und ΔN bekannt ist, kann man t berechnen. Darauf gründet sich ein Verfahren zur Altersbestimmung von Gesteinen, bei dem die zur Berechnung des Alters benötigten Atomzahlen N und ΔN vorwiegend unter Benutzung von massenspektroskopischen Methoden bestimmt werden.

Es sind vor allem 3 bzw. 4 radioaktive Prozesse, die bisher zu Altersbestimmungen herangezogen wurden: 1. der Zerfall von Uran (bzw. auch von Thorium) in Blei; 2. der Zerfall von Kalium in Argon bzw. in Kalzium, und 3. der Zerfall von Rubidium in Strontium.

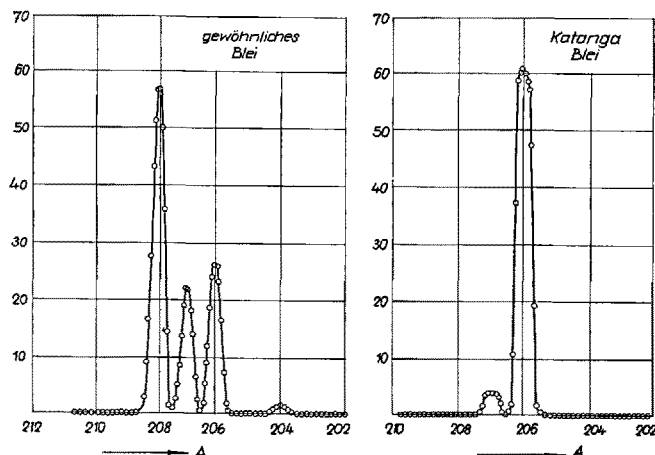


Abb. 30. Massenspektren von Blei. Links: gewöhnliches Blei, rechts: radiogenes Blei aus einem Uranmineral*.

* A. O. NIER, Phys. Rev. 55, 153 (1939).

b) *Die Uran-Blei- und die Thorium-Blei-Methode.* Natürliches Uran besitzt zwei Isotope mit den Massenzahlen 238 und 235, die beide α -aktiv sind und mit den Halbwertszeiten $T_{238} = 4,56 \cdot 10^9$ a und $T_{235} = 7,13 \cdot 10^8$ a zunächst wieder in radioaktive Kerne zerfallen, die aber nach einer Reihe weiterer Umwandlungen schliesslich in stabile Bleiisotope übergehen. Auf diese Weise entsteht aus dem Uran 238 Blei der Masse 206 und aus dem Uran 235 ein Bleiisotop der Masse 207. In einem ursprünglich bleifreiem Uranmineral wird sich also im Laufe der Zeit Blei ansammeln, und zwar um so mehr, je älter das Mineral ist. Während normales Blei 4 Isotope mit den Massenzahlen 204, 206, 207 und 208 besitzt, sind in dem aus Uran gebildeten radiogenen Blei, wie ein Massenspektrum von Uranblei zeigt (Abb. 30), nur die Isotope der Masse 206 und 207 vertreten. Wenn ursprünglich kein reines Blei im Uranmineral vorhanden war, genügt eine chemische Uran- und Bleibestimmung, um das Alter zu ermitteln. Zum Nachweis, dass kein gewöhnliches Blei im Mineral vorhanden war, bzw. zur Feststellung, wie hoch der Betrag einer Beimischung an gewöhnlichem Blei ist, müssen massenspektroskopische Verfahren herangezogen werden. Dann allerdings können zwei voneinander unabhängige Werte für das Alter des Minerals erhalten werden, einmal aus der Umwandlung von Uran 238 in Blei 206 und das andere Mal aus der Umwandlung von Uran 235 in Blei 207. Auch Thorium ist radioaktiv und kann zu Altersbestimmungen benutzt werden. Es besitzt nur ein natürliches Isotop, das die Massenzahl 233 hat und durch eine Reihe von α - und β -Zerfällen schliesslich in das stabile Bleiisotop der Masse 208 übergeht. Man kann daher auch aus dem Thoriumgehalt und dem

⁸⁷ F. P. LOSSING und A. W. TIEBNER, J. chem. Phys. 20, 907 (1952). – F. P. LOSSING, K. V. INGOLD und I. H. S. HENDERSON, *The Study of Free Radicals by Mass Spectrometry*. Conference on Appl. Mass. Spectr. Inst. of Petroleum, October 1953. – K. V. INGOLD und F. P. LOSSING, J. chem. Phys. 21, 1135 (1953).

⁸⁸ W. A. CHUPKA und M. G. INGRAM, J. chem. Phys. 21, 371, 1313 (1953); 22, 1472 (1954). – R. E. HONIG, J. chem. Phys. 21, 573 (1953); 22, 1266 (1954).

⁸⁹ R. F. PORTER, W. A. CHUPKA und M. G. INGRAM, J. chem. Phys. 23, 216, 1347 (1955). – R. F. PORTER, P. SCHISSEL und M. G. INGRAM, J. chem. Phys. 23, 339 (1955).

⁹⁰ R. BENTLEY, *Oxygen 18 as a Tracer Element*, Nucleonics 1948, 18.

Gehalt an radiogenem Blei 208 eine Altersbestimmung durchführen. Auf diese Weise sind eine Reihe von Gesteinen datiert worden⁹¹.

Auch aus der Isotopenzusammensetzung des Bleis in jetzt uran- und thoriumfreien Bleimineralien kann man auf das Alter dieser Minerale Schlüsse ziehen. Bei der Entstehung der Elemente muss die Häufigkeit der Bleisotope mit den Massen 206, 207 und 208 im Vergleich zum Isotop 204, das durch keine radioaktiven Prozesse gebildet wird, merklich geringer gewesen sein als heute. Im Laufe der Zeit ist immer mehr radiogenes Blei 206, 207 und 208 aus Uran und Thorium entstanden, das sich dem gewöhnlichen Blei zugemischt hat, solange die Erde noch in einem flüssigen Zustand war. Vom Augenblick der Auskristallisation des Bleiminerals ab wurde aber die ständige Zulieferung an den radiogenen Bleisotopen unterbrochen. Alte Bleimineralien haben daher wenig, junge Bleimineralien viel Zeit gehabt, radiogenes Blei aus Uran und Thorium aufzunehmen. Daher wird in jungen Bleimineralien die Häufigkeit der Isotope 206, 207 und 208 grösser sein als in alten⁹². Auf Grund dieser Überlegungen sind sowohl Aufschlüsse über das Alter der Erdkruste, als auch über geologische Vorgänge bei Entstehung der Bleilager, aber auch über das Alter der Erde selbst und das Alter der Elemente möglich⁹³. Den geringsten Gehalt an radiogenen Isotopen fand man bisher in dem Blei eines Meteoriten, in dem folgende Isotopenhäufigkeiten beobachtet wurden: Pb 204:Pb 206:Pb 207:Pb 208 = 1:9,4:10,3:29,2⁹⁴.

c) *Die Kalium-Argon-Methode*. Das seltene Kaliumisotop der Massenzahl 40 ist radioaktiv und kann sowohl durch die Emission eines β^- -Teilchens in ein Kalziumisotop der Masse 40 als auch durch Einfang eines Elektrons in ein Argonisotop der Masse 40 übergehen. Besonders die Argonbildung in kaliumhaltigen Mineralien ist zur Altersbestimmung mehrfach herangezogen worden⁹⁵. Das Verfahren wurde auch zur Altersbestimmung an Meteoriten angewendet⁹⁶. Wegen der weiten Verbreitung des Kaliums verspricht dieses Verfahren besonders breite Verwendung zu finden.

d) *Die Rubidium-Strontium-Methode*. Die kernphysikalischen Grundlagen für dieses Verfahren sind bereits

auf Seite 460-61 eingehend behandelt worden. Während durch die Umwandlung des Urans in Blei bei alten Uranmineralien oft so grosse Mengen Blei entstehen, dass eine Auflockerung des Kristallgefüges eintritt und damit Verluste des radiogenen Bleis wahrscheinlich werden und bei der Kalium-Argon-Methode ein Verlust des gasförmigen Argons durch Diffusion eintreten kann, sind die beim radioaktiven Zerfall des Rubidiums sich bildenden Strontiummengen so klein, dass solche Fälschungen der Altersbestimmungen durch einen Verlust der radiogenen Substanz kaum befürchtet werden müssen⁹⁷. Die Halbwertszeit des Rubidiums beträgt etwa $5 \cdot 10^{10}$ Jahre, und es müssen $3300 \cdot 10^6$ Jahre vergehen, bis sich 1% des Rubidiums in Strontium umgewandelt hat. Andererseits ist deshalb wieder bei jungen rubidiumhaltigen Mineralien die gebildete Strontiummenge zu gering, um Altersbestimmungen durchführen zu können, zumal Rubidium nur verhältnismässig selten und niemals in grosser Konzentration in einem Mineral vorkommt. Das beschränkt den Anwendungsbereich der Rubidium-Strontium-Methode ziemlich stark. In den letzten Jahren sind aber eine Reihe systematischer Untersuchungen über die Brauchbarkeit des Verfahrens durchgeführt worden, wobei Massenspektrometer nicht nur zur Bestimmung der Isotopenhäufigkeit verwendet wurden, sondern auch die quantitative Bestimmung des Rubidiums und des Strontiums auf massenspektroskopischem Wege nach der Isotopenverdünnungsmethode (siehe Seite 466) durchgeführt wurden⁹⁸. Es sind auf diese Weise eine Reihe von Gesteinen datiert worden, wobei für die ältesten Gesteine ein Alter von $3,6 \cdot 10^9$ Jahren festgestellt wurde. Auch die Rubidium-Strontium-Methode ist mit Erfolg zu Altersbestimmungen an Meteoriten herangezogen worden⁹⁹.

2. Feinvariationen in der Isotopenzusammensetzung leichter Elemente

(Paläotemperaturen und der Schwefelzyklus)

Ausser den durch einen radioaktiven Zerfall verursachten Abweichungen in der Isotopenzusammensetzung bestimmter Elemente findet man, wie bereits in Abschnitt CI erwähnt, auch bei anderen, insbesondere den leichten Elementen je nach der Herkunft der Proben geringe Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung, aus denen ebenfalls interessante Schlüsse gezogen werden können. Besonders ausführlich sind diese Häufigkeitsschwankungen beim Sauerstoff untersucht

⁹¹ A. O. NIER, Phys. Rev. 55, 153 (1939). – A. O. NIER, R. W. THOMPSON und B. F. MURPHY, Phys. Rev. 60, 112 (1941).

⁹² A. HOLMES, Nature 157, 680 (1946); 159, 127 (1947). – F. G. HOUTERMANS, Z. Naturf. 2a, 322 (1947).

⁹³ H. F. EHRENBURG, Z. Phys. 134, 317 (1953). – H. F. EHRENBURG und G. HORLITZ, Z. Naturf. 9a, 951 (1954). – J. GEISS, Z. Naturf. 9a, 218 (1949). – F. J. BEGEMANN, J. GEISS, F. G. HOUTERMANS und W. BUSER, Nuovo Cim. 11, 663 (1954). – C. COLLINS, R. RUSSELL und R. FARQUHAR, Canad. J. Phys. 31, 402 (1953). – C. PATTERSON, G. TILTON und M. INGRAM, Science 121, 69 (1955). – R. ALPHER und R. HERMAN, Phys. Rev. 84, 1111 (1951).

⁹⁴ C. PATTERSON, H. BROWN, G. TILTON und M. INGRAM, Phys. Rev. 92, 1234 (1953).

⁹⁵ W. GENTNER, R. PRÄG und F. SMITS, Geochim. cosmochim. Acta 4, 11 (1953).

⁹⁶ G. J. WASSERBURG und R. J. HAYDEN, Phys. Rev. 97, 86 (1955). – S. J. THOMSON und K. J. MAYNE, Geochim. Acta 7, 169 (1955).

⁹⁷ O. HAHN, Forsch. Fortschr. 18, 353 (1942).

⁹⁸ L. T. ALDRICH, Geol. Soc. Amer. 65th Ann. Meetg. (1952). – L. T. ALDRICH und G. L. DAVIS, Bull. geol. Soc. Amer. 64, 379 (1953). – L. T. ALDRICH, J. R. DOAK und G. L. DAVIS, Amer. J. Sci. 251, 877 (1953). – L. T. ALDRICH, G. L. DAVIS, L. O. NICOLAYSEN und G. R. TILTON, Yearb. Carnegie Inst. 52, 78, 110 (1953). – R. H. TOMLINSON und A. K. DASGUPTA, Canad. J. Chem. 31, 990 (1953).

⁹⁹ E. SCHUMACHER, Z. Naturf. 11a, 206 (1956).

worden¹⁰⁰. So ist zum Beispiel das Verhältnis der Sauerstoffisotope in Kalziumkarbonat, das bei verschiedenen Temperaturen aus einer Lösung ausgeschieden wurde, von der Temperatur abhängig¹⁰¹. Man kann daher aus dem Sauerstoffisotopenverhältnis im Karbonat die Temperatur ermitteln, bei der es ausgeschieden worden ist. Auf diese Weise ist es möglich, aus den Kalkschalen fossiler Meerestiere die *Temperaturen* zu ermitteln, die *in diesen Meeren* geherrscht haben, als diese Tiere lebten¹⁰². Sogar die jahreszeitlichen Temperaturschwankungen dieser Meere konnten auf diese Weise aus den Kalkablagerungen bei Mollusken (Jahresringe der Schalen) nachgewiesen und die *Lebensdauer dieser Tiere* ermittelt werden¹⁰³.

Auch bei anderen leichten Elementen sind solche Feinvariationen festgestellt worden (Wasserstoff¹⁰⁴, Kohlenstoff¹⁰⁵, Silizium¹⁰⁶, Schwefel¹⁰⁷ und Kalium¹⁰⁷), wobei insbesondere beim *Schwefel* aus solchen Häufigkeitsschwankungen Aufschlüsse über den *Zyklus*, den dieses Element *unter der Einwirkung von Bakterien im Seewasser* durchläuft, gewonnen werden konnten¹⁰⁸.

Die Schwankungen in der Isotopenzusammensetzung, die bei diesen Untersuchungen zuverlässig ermittelt werden müssen, sind aber sehr gering, so dass hohe Ansprüche an die Genauigkeit der Häufigkeitsmessungen gestellt werden müssen¹⁰⁹.

IV. Anwendungen in der Biologie und der Biochemie

In der Biologie und der Biochemie werden Isotopen häufig zur Kennzeichnung von Substanzen verwendet, um Transportprobleme und chemische Umwandlungen im lebenden Organismus zu studieren. Es können dabei sowohl radioaktive als auch stabile Isotope als Indikatoren verwendet werden. Bei der Verwendung stabiler Isotope sind Massenspektrometer zur Identifizierung der Indikatorproben notwendig.

Bei den Transportproblemen wird der Aufenthaltsort bzw. der Weg einer indizierten Substanz im lebenden Organismus verfolgt. Es wird dazu der mit einem angereicherten Isotop markierte Stoff etwa durch die Nahrung oder durch eine Injektion dem Organismus zugeführt und nach einiger Zeit aus verschiedenen Gewebeteilen wieder isoliert und auf seinen Gehalt am Indikatorisotop überprüft. An der erhöhten Konzentration des Indikators erkennt man die markierte Substanz wieder. Auf diese Weise ist zum Beispiel der Wasserumsatz im lebenden Körper¹¹⁰ oder die Aufnahme von Cholesterin¹¹¹ durch verschiedene Gewebeteile überprüft worden. Man kann so das Verhalten verschiedener Bestandteile der Nahrung, von Medikamenten, Schädlingsbekämpfungsmitteln und von Giften näher untersuchen.

Bei Stoffwechselproblemen und Biosynthesen tritt immer wieder die Frage auf, ob sich eine bestimmte Verbindung im Organismus in eine bestimmte andere Verbindung umwandeln kann. Solche Fragen lassen sich nach der Indikatormethode aufklären¹¹². Es soll nur ein Beispiel dafür genannt werden. Es war schon lange bekannt, dass Ratten imstande sind, Glyzin ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$) im Körper zu erzeugen. Um klarzustellen, aus welcher Ausgangssubstanz Glyzin entsteht, wurden eine Reihe von Verbindungen, die als Ausgangsprodukte in Frage kamen, mit schwerem Stickstoff markiert. Nur bei Verfütterung von markiertem *L*-Serin ($\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{COOH}$) trat ¹⁵N-Überschuss im Glyzin auf. Damit war der Weg für die Glyzinsynthese im lebenden Organismus nachgewiesen¹¹³.

Eine wichtige Anwendung haben Indikatorversuche beim Studium von Stoffwechselproblemen im lebenden Organismus gefunden. Insbesondere durch die Anwendung von ¹⁵N zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren nach dem auf Seite 466-67 besprochenen Verdünnungsverfahren sind wichtige Aufschlüsse gewonnen worden. Es wurde auf diese Weise festgestellt, dass bei Verfütterung von markierten Aminosäuren nur etwa der vierte Teil davon in den nächsten 24 h wieder ausgeschieden wird. Der übrige Teil wird in Gewebeproteine eingebaut und erst im Laufe von Monaten wieder abgegeben. Insbesondere in den Leberproteinen von Ratten ist das Anwachsen des ¹⁵N-Gehaltes beim Einsetzen einer Verfütterung mit markierten Aminosäuren und ebenso ein Abklingen nach Unterbrechung der Zufuhr der markierten Substanz beobachtet worden. Es liess sich auf diese Weise zeigen, dass ein beträchtlicher Teil der in der Nahrung enthaltenen

¹⁰⁰ H. C. UREY, J. chem. Soc. 147, 562; Science 108, 489 (1948). – S. EPSTEIN, in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 133. – A. G. THODE, Research 2, 157 (1949). – S. R. SILVERMAN, Geochim. cosmochim. Acta 2, 26 (1951).

¹⁰¹ H. C. UREY, J. chem. Soc. 1947, 562.

¹⁰² H. C. UREY, Science 108, 489 (1948).

¹⁰³ S. EPSTEIN, in: *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Standards, Circular 522 (Washington 1953), S. 133.

¹⁰⁴ J. KIRSHENBAUM, *Physical Properties and Analysis of Heavy water* (Mac Gray Hill, New York 1951). – J. FRIEDMANN, Geochim. cosmochim. Acta 4, 89 (1953).

¹⁰⁵ A. O. NIER und E. A. GULBRANSEN, J. Amer. chem. Soc. 61, 697 (1939). – B. F. MURPHY und A. O. NIER, Phys. Rev. 59, 771 (1941). – F. E. WICKMAN, H. v. UBISCH, Geochim. cosmochim. Acta 1, 119 (1951). – F. E. WICKMAN, R. BLIX, H. v. UBISCH, J. Geol. 59, 142 (1951). – H. CRAIG, Geochim. cosmochim. Acta 3, 53 (1953).

¹⁰⁶ J. REYNOLDS, Geochim. cosmochim. Acta.

¹⁰⁷ A. K. BREWER, J. Amer. chem. Soc. 58, 365, 370 (1936); 59, 869 (1937).

¹⁰⁸ J. MACUAMARA und H. G. THODE, Research 4, 582 (1951). – H. G. THODE, J. MACUAMARA und W. H. FLEMING, Geochim. cosmochim. Acta 3, 235 (1953).

¹⁰⁹ A. K. MCKINNEY, J. M. MCCREA, S. EPSTEIN, H. H. ALLEN und H. C. UREY, Rev. sci. Instr. 21, 724 (1950). – R. K. WANLESS und H. G. THODE, J. sci. Instr. 24, 395 (1953).

¹¹⁰ G. v. HEVESY und E. HOFER, Z. physiol. Chem. 225, 28 (1934). – Klin. Wschr. 13, 1524 (1934).

¹¹¹ K. BLOCH, B. N. BERG und D. RITTENBERG, J. biol. Chem. 149, 511 (1943).

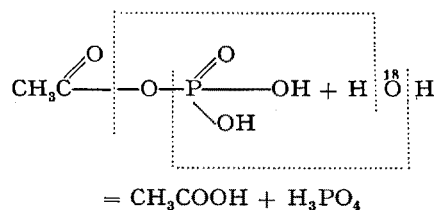
¹¹² D. RITTENBERG, *The use of ¹⁵N and D for the Study of Chemical Processes in the living Cell*, in: *Rapports et Discussions sur les Isotopes*, Inst. Int. de Chimie Solvay (R. Stoops, Brüssel 1948), S. 391.

¹¹³ D. SHEMIN, J. biol. Chem. 162, 297 (1946).

Stoffe vom tierischen Körper sehr schnell aufgenommen wird und dass im lebenden Gewebe ein Gleichgewichtszustand zwischen rasch aufbauenden und abbauenden Reaktionen aufrechterhalten wird¹¹⁴. So werden zum Beispiel etwa 10% der Leberproteine bei Ratten täglich neu auf- und wieder abgebaut. Ähnliche Verhältnisse liessen sich auch im menschlichen Körper nachweisen. Bevor die Indikatormethoden zur Verfügung standen, hatte man ganz andere Vorstellungen vom Eiweissstoffwechsel, dessen Erforschung erst durch die Isotopenmethoden möglich wurde.

Indikatormethoden geben auch die Möglichkeit, den Reaktionsmechanismus einer chemischen Umwandlung genauer zu verfolgen. Besonders mit ^{18}O als Indikatorisotop ist der Reaktionsmechanismus von vielen anorganischen und organischen Reaktionen untersucht worden¹¹⁵. Auch zur Aufklärung biochemischer Reaktionsmechanismen wurde dieses Verfahren häufig herangezogen¹¹⁶. Um das Prinzip zu demonstrieren, sei als ganz einfaches Beispiel die Untersuchung der Hydrolyse von Azetylphosphat angeführt. Mit Hilfe von ^{18}O wurde gezeigt, dass in diesem Fall der Reaktionsmechanismus vom pH-Wert der Lösung abhängt. In alkalischer Lösung verläuft die Reaktion nach der oberen, in saurer Lösung nach der unteren Klammer. Im ersten Fall wird ^{18}O in der Essigsäure, im zweiten Fall in der Phosphorsäure gefunden. Das Azetylphos-

phat spielt bei Stoffwechselvorgängen mancher Bakterien eine Rolle¹¹⁶.



Bisher sind vor allem die schweren seltenen Isotope der leichten Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff als Indikatoren verwendet worden. Seit ^{14}C in grossen Mengen hergestellt und leicht erhalten werden kann, sind wegen der einfacheren Handhabung der radioaktiven Methoden stabile Isotope in ihrer Verwendung durch den radioaktiven Kohlenstoff ^{14}C etwas zurückgedrängt worden. Für viele Untersuchungen werden aber stabile Isotope auch weiterhin als Indikatoren Verwendung finden, zumal damit manche Untersuchungen durchgeführt werden können, bei denen radioaktive Isotope nicht verwendet werden können. Ein Beispiel dafür gibt die Aufklärung komplizierter Reaktionsmechanismen unter gleichzeitiger Verwendung von mehreren Indikatoren¹¹². Hier können radioaktive Isotope nur schwer verwendet werden, weil ihre Strahlungen sich gegenseitig stören.

Summary

A short survey is given of the present state of development of the mass-spectroscopic apparatus and methods, and their application in physics, chemistry, geology, and biology. The development of this field during the last 10 years especially is treated. For the study of questions of detail which could only be touched upon in this summary, an extensive literature is attached.

¹¹⁴ R. SCHÖNHEIMER, *The Dynamic State of the Body Constituents* (Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass., 1949).

¹¹⁵ R. BENTLEY, *Nucleonics* 1948, S. 18.

¹¹⁶ R. BENTLEY, *The use of stable isotopes in Biological Chemistry*, in: *Mass Spectrometry*. Report of a Conference organized by the Mass Spectrometry Panel of the Inst. of Petroleum and held in Manchester, April 20-21 (1950). (Published by the Inst. of Petroleum 26, Portland Place, London W 1, 1952), S. 117.