

217. Reaktionen mit ^{15}N . XVIII¹⁾). Verbesserte spektroskopische Mikromethode zur Bestimmung von ^{15}N

von H. Hürzeler und H. U. Hostettler.

(4. X. 55.)

1. *M. Hoch & H. R. Weisser*²⁾ beschrieben eine Methode zur spektroskopischen Bestimmung von ^{15}N . Sie erwähnten die Gründe, die eine spektroskopische Bestimmung auch neben der Massenspektrometrie noch vorteilhaft erscheinen lassen: Die Methode benötigt wenig Substanz und wird im Gegensatz zur massenspektrometrischen Bestimmung durch Verunreinigungen von CO oder NO nicht gestört; die Apparatur ist nicht heikel, und deren Bedienung kann jedermann rasch erlernen; nebenbei bietet sie eine interessante Einführung in die Probleme der Spektralanalyse.

Die spektroskopische Methode hat sich im hiesigen Institut bei zahlreichen Arbeiten gut bewährt. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen konnte die Bestimmung niedriger ^{15}N -Konzentrationen (< 10 %) wesentlich verbessert werden. Diese Verbesserungen sollen in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden.

2. Die Methode benutzt das ultraviolette Emissionsspektrum der gasförmigen Stickstoffproben. Für ^{15}N -Konzentrationen kleiner als 10 Atomprozent vergleicht man den 1,0-Bandenkopf der $^{14}\text{N}_2$ -Molekel bei 3159 Å mit dem 1,0-Bandenkopf der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Molekel bei 3162 Å. Das Intensitätsverhältnis der beiden Bandenköpfe wird mit Hilfe der photographischen Platte bestimmt.

Hoch & Weisser variierten die Belichtungszeit und suchten ein Belichtungszeitverhältnis, für welches beide Bandenköpfe gleiche Schwärzung ergaben. In die Berechnung des Isotopenverhältnisses geht dann der *Schwarzschild*-Exponent *p* der photographischen Emulsion ein. Dies erwies sich als ein entscheidender Nachteil.

In der verbesserten Methode wird darum die Belichtungszeit konstant gehalten. Dadurch wird der Einfluss des Exponenten *p* ausgeschaltet. Die grösse der beiden Intensitäten wird durch eine abgestufte Reihe von Sektoren variiert³⁾. Die photographische Platte dient nur mehr als Nullinstrument zur Ermittlung desjenigen Sektors, der die eine Intensität der andern gleich machen würde. Aus der Extinktion dieses Sektors folgt dann das Intensitätsverhältnis. Durch

¹⁾ XVII. Mitteilung: *K. Clusius & H. Craubner*, *Helv.* **38**, 1060 (1955).

²⁾ *M. Hoch & H. R. Weisser*, *Helv.* **33**, 2128 (1950).

³⁾ Konzentrisch rotierende Sektoren zur Lichtintensitätsmessung: *G. M. Pool*, *Z. Physik* **29**, 311 (1924); *H. v. Halban*, *G. Kortüm & B. Szigeti*, *Z. Elektrochem.* **42**, 628 (1936).

ein graphisches Ausgleichsverfahren werden individuelle Fehler der Sektoren und Inhomogenitäten der Platte ausgeglichen.

3. Experimentelle Durchführung. Apparatur und Methode zum Füllen der Entladerohre blieben dieselben wie bei *Hoch & Weisser* beschrieben. (Anm. 4.) Die elektrodenlosen Entladerohre aus Pyrexglas haben einen kapillaren Mittelteil von 2 mm Weite und 10 mm Länge, die Enden sind 25 mm lang und 10 mm weit. Das Gas wird auf einen Druck von 2,5–3,0 Torr eingefüllt. Auf das Entladerohr werden zwei Elektroden aus Kupferblech aufgesteckt. Das Spektrum wird mittels eines stabilisierten Hochfrequenzsenders angeregt. (Anm. 9.)

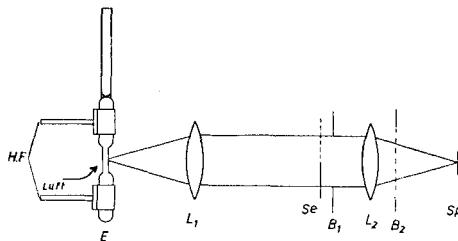


Fig. 1.
Anordnung zur Aufnahme der ^{15}N -Spektren.

Fig. 1 zeigt die Aufnahme-Anordnung. Das Entladerohr wird zur Kühlung von einem kräftigen Luftstrom seitlich angeblasen (Anm. 5). Der Mittelpunkt des kapillaren Mittelteils des Rohres E befindet sich im Brennpunkt der Quarzlinse L_1 . Das Lichtbündel durchtritt den konzentrisch rotierenden Sektor Se parallelstrahlig und wird von der Blende B_1 begrenzt. Die Quarzlinse L_2 bildet E auf den Spektrographenspalt Sp ab. Mit dem Verschluss B_2 variiert man die Belichtungszeit. Das Licht wird in einem *Hilger*-„Large“-Quarzspektrographen zerlegt und auf *Ilford*-thin-film-halftone-Platten (backed) aufgenommen. Diese werden 3 Min. mit Entwickler ID 13 bei 18° entwickelt (Anm. 8) und mit einem selbstgebauten Photometer ausgemessen. (Anm. 6.) Auf einer Platte werden 20 Aufnahmen mit derselben Belichtungszeit gemacht. Die Anregungsleistung des Senders wird für alle Rohre auf einen Anodenstrom von 120 mAmp. eingestellt. Die Belichtungszeit wird so gewählt, dass die Schwärzungen im linearen Bereich der Schwärzungskurve liegen, was für Schwärzungswerte zwischen 0,3 und 1,2 zutrifft. 6 Aufnahmen, über die Platte verteilt, werden ohne vorgeschalteten Sektor gemacht. Darin werden die Schwärzungen $S_{1\text{-N}^{15}\text{N}}$ des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bandenkopfes gemessen. Für die übrigen Aufnahmen schaltet man der Reihe nach (mit einmaliger Wiederholung) 7 Sektoren vor, deren Extinktion E von 1,586 bis 0,940 variiert. In diesen Aufnahmen werden die Schwärzungen $S_{1\text{-N}_2}$ des $^{14}\text{N}_2$ -Bandenkopfes gemessen. Die Extinktion E der Sektoren ist gegeben durch

$$E = \log [360/\alpha], \quad (1)$$

wobei α den Öffnungswinkel des Sektors bedeutet. (Anm. 7.)

T. b. 1, zeigt die Anordnung der Aufnahmen am Beispiel einer Stickstoffprobe mit 1,90% ^{15}N . Die Aufnahmen 1 bis 10 werden auf derselben Platte wiederholt.

4. Auswertung der Platten. Im Entladerohr stellt sich unter dem Einfluss der elektrischen Entladung schnell das statistische Gleichgewicht ein



Im emittierenden Gas befinden sich dann die Moleküle $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ im Hochtemperatur-Gleichgewicht, und zwar gilt

$$\frac{[^{14}\text{N}^{16}\text{N}]^2}{[^{14}\text{N}^{14}\text{N}] [^{15}\text{N}^{15}\text{N}]} = 4. \quad (3)$$

Tabelle 1.
Beispiel: Probe mit 1,90% ^{15}N .

Aufnahme Nr.	Bel. Zeit Sek.	Sektor Nr.	Extinktion E_{Sektor}	$S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$	$S_{^{14}\text{N}_2}$	—	—
1	10	—	0	0,533	0,545	—	—
2	10	1	1,586	—	—	0,314	0,324
3	10	2	1,496	—	—	0,407	0,416
4	10	3	1,382	—	—	0,517	0,525
5	10	—	0	0,537	0,535	—	—
6	10	4	1,279	—	—	0,623	0,630
7	10	5	1,182	—	—	0,717	0,723
8	10	6	1,057	—	—	0,838	0,838
9	10	7	0,940	—	—	0,939	0,929
10	10	—	0	0,541	0,537	—	—

Wir bezeichnen

mit γ_1 den Bruchteil an Atomen ^{14}N } im emittierenden Gas,
mit γ_s den Bruchteil an Atomen ^{15}N }.

Dann ist

$$\gamma_1 = \frac{[^{14}\text{N}^{14}\text{N}] + \frac{1}{2} [^{14}\text{N}^{15}\text{N}]}{[^{14}\text{N}^{14}\text{N}] + [^{14}\text{N}^{15}\text{N}] + [^{15}\text{N}^{15}\text{N}]} \quad (4)$$

und

$$\gamma_s = \frac{[^{15}\text{N}^{15}\text{N}] + \frac{1}{2} [^{14}\text{N}^{15}\text{N}]}{[^{14}\text{N}^{14}\text{N}] + [^{14}\text{N}^{15}\text{N}] + [^{15}\text{N}^{15}\text{N}]} \quad (5)$$

Der Bandenkopf der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Molekel habe die Intensität $i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$, der Bandenkopf der $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ -Molekel habe die Intensität $i_{^{14}\text{N}_2}$. Unter den Voraussetzungen, die in Anm. 1 diskutiert werden, gilt

$$[^{14}\text{N}^{14}\text{N}] / [^{14}\text{N}^{15}\text{N}] = i_{^{14}\text{N}_2} / i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} \quad (6)$$

Unter Verwendung von (3), (4) und (5) erhält man

$$\gamma_1 / \gamma_s = 2 \cdot i_{^{14}\text{N}_2} / i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} \quad (7)$$

Die Intensität $i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$ der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bande erzeugt eine Schwärzung

$$S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} = c \cdot \log \frac{i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} \cdot t^p}{a}, \quad (8)$$

wobei p , c , a charakteristische Konstanten der photographischen Emulsion sind.

Die Intensität $i_{^{14}\text{N}_2}$ der $^{14}\text{N}_2$ -Bande wird durch den vorgeschalteten Sektor mit dem Öffnungswinkel α auf den Bruchteil $\alpha/360$ geschwächt. Die erzeugte Schwärzung beträgt dann

$$S_{^{14}\text{N}_2} = c \cdot \log \frac{i_{^{14}\text{N}_2} \cdot \alpha}{360} \cdot \frac{t^p}{a}. \quad (9)$$

Führt man nach Gleichung (1) die Extinktion E des Sektors ein, so lässt sich (9) schreiben als

$$S_{^{14}\text{N}_2} = c \cdot \log \frac{i_{^{14}\text{N}_2} \cdot t^p}{a} - c \cdot E. \quad (10)$$

$i_{^{14}\text{N}_2}$ und t werden konstant gehalten. Trägt man also $S_{^{14}\text{N}_2}$ als Funktion der Extinktion E des Sektors auf, so erhält man eine Gerade (vgl. Fig. 2).

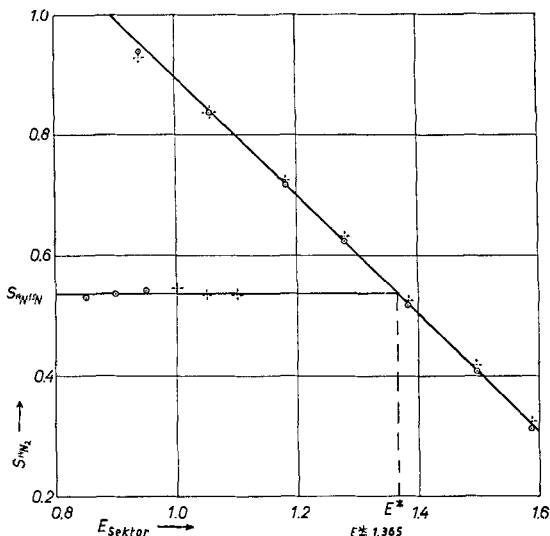


Fig. 2.

Auswertungsbeispiel: Probe mit 1,90% ^{15}N .

Der Schnittpunkt $S_{^{14}\text{N}_2}(E^*)$ dieser Geraden mit dem konstanten Schwärzungswert $S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$ ergibt die Extinktion E^* desjenigen Sektors, der $i_{^{14}\text{N}_2}$ genau gleich $i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$ machen würde. Es gilt (Anm. 2):

$$S_{^{14}\text{N}_2}(E^*) = S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}, \quad (11)$$

und mit (1), (8) und (10):

$$i_{^{14}\text{N}_2}/i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} = 360/\alpha^*. \quad (12)$$

Mit (7) und (1) erhält man

$$\log [\gamma_1/\gamma_s] = \log 2 + E^*. \quad (13)$$

Theoretisch sollte sich mit Gleichung (13) der Wert von γ_1/γ_s aus dem nach Fig. 2 graphisch ermittelten E^* berechnen lassen. Für kleine ^{15}N -Konzentrationen findet man den linearen Zusammenhang zwischen $\log [\gamma_1/\gamma_s]$ und E^* nicht erfüllt, weil der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bandenkopf von einem Untergrundspektrum überlagert wird (Anm. 3). Man verwendet deshalb eine Eichkurve, die empirisch ermittelt wird, indem man für Proben bekannten ^{15}N -Gehaltes E^* bestimmt. Fig. 3 zeigt die von uns benutzte Eichkurve, gestrichelt ist die theoretische Eichgerade nach Gleichung (13) dargestellt. Die γ_s der Eichproben wurden durch Verdünnung mit gewöhnlichem Ammoniumchlorid vorgegeben und massenspektrometrisch kontrolliert¹⁾.

¹⁾ Herrn Dr. P. Baertschi von der Universität Basel und Herrn Dr. J. Würsch von der ETH. Zürich sind wir für diese massenspektrometrischen Kontrollmessungen zu vielem Dank verpflichtet.

Für ^{15}N -Konzentrationen kleiner als 1,0 % ist E^* grösser als die Extinktion unseres kleinsten Sektors. In diesem Falle kann der Schnittpunkt nur durch Extrapolation gewonnen werden. Eine lineare Extrapolation ist nur dann zulässig, wenn $S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$ noch im linearen Bereich der Schwärzungskurve liegt ($S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} \geq 0,3$). Dies kann durch genügend lange Belichtungszeit immer erreicht werden.

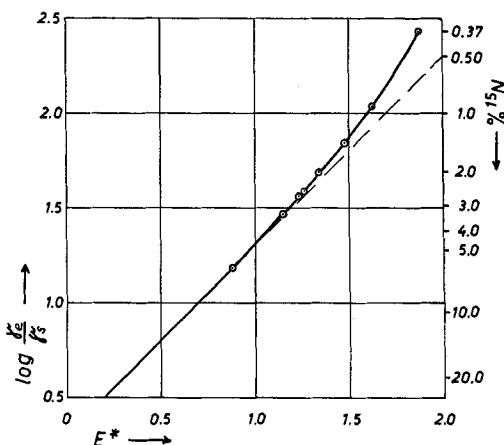


Fig. 3.
Eichkurve für ^{15}N -Analysen (stark verkleinert).

5. Die Fehlergrenzen. Bei der beschriebenen Arbeitsweise ist die hauptsächliche Fehlerquelle die Inhomogenität der Platte. Sie bewirkt eine Streuung der Schwärzungswerte um die Gerade und damit eine Unsicherheit in der Bestimmung von E^* . Der damit verbundene Fehler in γ_s beträgt für $\gamma_s \geq 1\%$ etwa 2 % des Wertes. Für kleinere Konzentrationen wird der relative Fehler grösser. Für ^{15}N -Tracer-Untersuchungen mit einer Markierung von etwa 3 % ^{15}N ist diese Genauigkeit zur Lösung vieler Probleme vollkommen genügend.

6. Die Voraussetzungen der Methode. *Anmerkung 1:* Gleichung (6) ist richtig unter folgenden Voraussetzungen:

a) Die Extinktion des Entladegerätes aus Pyrexglas und der Quarzoptik ist für beide Bandenköpfe gleich. Bei dem kleinen Wellenlängenunterschiede von nur 3 Å ist diese Bedingung sicher erfüllt; zudem werden kleine Unterschiede durch die Eichung korrigiert.

b) Die Anregungswahrscheinlichkeit ist für $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ dieselbe wie für $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, und die Rotationsfeinstruktur bleibt in den Bandenköpfen unaufgelöst.

Anmerkung 2: Gleichung (11) ist richtig unter folgenden Voraussetzungen:

a) Die Anregungsleistung des Senders und die Belichtungszeit sind für alle Aufnahmen dieselben. Diese beiden Bedingungen können leicht so genau eingehalten werden, dass sie keinen Fehler verursachen. Ohne automatischen Verschluss darf die Belichtungszeit nicht zu klein gewählt werden, um individuelle Fehler beim Bedienen des Verschlusses auszuschliessen. Die üblichen Belichtungszeiten liegen zwischen 10 und 30 Sek.

b) Die Konstanten c , a , p der photographischen Emulsion werden auf ein und derselben Platte als konstant betrachtet. Diese Voraussetzung wird nie ganz erfüllt. Durch die Wiederholung derselben Aufnahme an verschiedenen Stellen der Platte wird aber die Veränderlichkeit von c , a , p als Funktion der Plattenstelle herausgemittelt. Es ist bekannt, dass die Randzone einer Platte eine veränderte Empfindlichkeit aufweist. Deshalb ist es vorteilhaft, die Platten nicht bis an den Rand auszunützen.

c) E^* lässt sich linear interpolieren. Durch die graphische Darstellung nach Fig. 2 wird die Zulässigkeit dieser Interpolation bei jeder Messung geprüft.

7. Das Untergrundspektrum. *Anmerkung 3:* Die 1,0-Bandenköpfe sind überlagert von einem sehr schwachen Untergrundspektrum. Bei kleinen ^{15}N -Gehalten wird die Intensität dieses Untergrundspektrums vergleichbar mit der Intensität der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bande. Dadurch entsteht die Abweichung der empirischen Eichkurve von der theoretischen Geraden nach Gleichung (13). Nach unseren Versuchen röhrt das Spektrum nicht von einer Verbindung her, die als Verunreinigung des Stickstoffs denkbar wäre (H_2O , H_2 , O_2 , CO). Wir haben alle Parameter der Aufnahme so gewählt, dass der relative Anteil des Untergrundspektrums klein gehalten wird.

8. Weitere Fehlerquellen. *Anmerkung 4:* Das Füllen der Rohre. Das Ausheizen der Rohre ist sehr wichtig. Unter dem Einfluss der elektrischen Entladung tritt ein vollständiger Austausch zwischen Probe und adsorbiertem Gas ein. Nur wenn durch das Ausheizen eine weitgehende Desorption erreicht wurde und die Rohre während der Aufnahme gut gekühlt werden, wird eine Verfälschung der Probe durch Luftstickstoff vermieden.

Anmerkung 5: Kühlung der Entladerohre. *Hoch & Weisser* vermuteten, dass ein in Luft brennendes Rohr infolge der Erwärmung etwas durchlässig wird. Wir konnten diese Vermutung nicht bestätigen. Wenn die Entladerohre so kräftig gekühlt werden, dass sie dauernd unter 60° bleiben, so kann man auch bei stundenlangem Brennen kein Absinken des ^{15}N -Gehaltes feststellen. Ist die Kühlung schlecht, so kann wohl eine Abnahme des ^{15}N -Gehaltes auftreten. Es ist aber schwierig, dies von reiner Desorption infolge ungenügenden Ausheizens der Rohre zu unterscheiden. Die von *Hoch & Weisser* verwendete Kühlung mit Paraffinöl ist umständlicher und hat den Nachteil, dass das Öl unter der Einwirkung des UV.-Lichts rasch altert und dann stark absorbiert.

Anmerkung 6: Das Photometer. Es ist vorteilhaft, ein Photometer zu verwenden, das ein vergrößertes Bild des Spektrums auf den Spalt der Photozelle wirft. Man kann dadurch dauernd kontrollieren, dass alle Bandenköpfe genau parallel zum Spalt der Photozelle verlaufen.

Anmerkung 7: Die Sektoren. Die Extinktionswerte der Sektoren werden aus deren Öffnungswinkel berechnet. Die Öffnungswinkel können sehr genau gemessen werden. Für die Genauigkeit der Sektoren ist aber nicht allein der Öffnungswinkel massgebend, noch wichtiger ist eine genaue Zentrierung des Sektors. Auch können kleine Verunreinigungen durch Staub die Extinktion des Sektors bereits merklich ändern. Die Sektoren müssen deshalb stets peinlich sauber gehalten werden. Durch die angewandte Art der Auswertung werden aber die individuellen Fehler der Sektoren ausgeglichen.

Bei unserer Anordnung geschieht das Auswechseln der Sektoren ohne Verschieben des Sektormotors. Wir fanden, dass nur dadurch eine genügende Reproduzierbarkeit der optischen Justierung gewährleistet ist.

Anmerkung 8: Entwickeln der Platten. Da das Vergleichselement (^{14}N) immer auf derselben Platte mitaufgenommen wird, verursachen kleine Unterschiede in den Entwicklungs- und Fixierbedingungen keinen Fehler. Gleichwohl werden diese Bedingungen möglichst konstant gehalten, um Einflüsse zweiter Ordnung auszuschalten.

Anmerkung 9: Der Hochfrequenzsender. Wir verwenden einen Parallel-Hartley-Sender, wobei das Entladerohr direkt im Anodenschwingkreis liegt. Diese Schaltung ist einer Kopplung mit Resonanzkreis überlegen. Die Anodenspannung der Senderöhre ist elektronisch stabilisiert. Der Sender liefert etwa 800 Volt. Die Frequenz wird vom Entladerohr mitbestimmt und liegt in der Größenordnung einiger MHz. Der Sender vermag nicht immer die Zündspannung der Entladerohre zu erreichen, die Rohre werden dann mit einem *Tesla*-Vakuumprüfer gezündet.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet. Ferner danken wir Herrn Prof. *K. Clusius*, der unsere Arbeit in jeder Weise unterstützte und durch wertvolle Anregungen förderte.

Zusammenfassung.

Es wird eine verbesserte Methode zur bandenspektroskopischen Bestimmung der Stickstoffisotope beschrieben, die von den Fehlern der photographischen Platte weitgehend unabhängig ist. Die Methode benötigt nur $20 \gamma \text{ N}_2$ und wird durch Verunreinigungen weniger leicht gestört als die massenspektrometrische Bestimmung. Der mittlere relative Fehler beträgt $\pm 2\%$.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

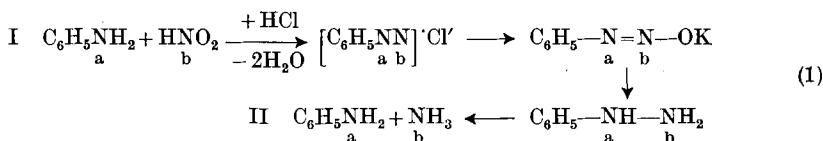
218. Reaktionen mit ^{15}N . XIX¹⁾.

Zur Konstitution des Kalium- β -phenyl-antidiazotats

von Klaus Clusius und Hans Hürzeler.

(4. X. 55.)

1. Der im folgenden beschriebene Versuch wurde im Hinblick auf die in mancher Beziehung immer noch rätselvollen Eigenschaften der Syn- und Anti-Diazotate durchgeführt. Es schien uns interessant zu prüfen, wie widerstandsfähig eigentlich die Anordnung der Stickstoffatome im Diazoniumsalz gegen den rigorosen Eingriff bei der Umlagerung ist, die durch Erhitzen in 50- bis 75-proz. Kalilauge auf 140° bewirkt wird. Dazu untersuchten wir die durch Geichung 1 dargestellte Reaktionsfolge. Anilin I wird diazotiert und aus der Diazoniumsalzlösung das Antidiazotat hergestellt. Dieses wird zu Phenylhydrazin und weiter zu Anilin II und Ammoniak reduziert.



Markiert man das Nitrit mit ^{15}N , so muss nach Gleichung (1) ein Phenylhydrazin entstehen, das nur am Atom b markiert ist, während eine Markierung des Anilins I nur am Atom a einen Überschuss an ^{15}N ergeben sollte. Wie früher gezeigt wurde, lässt sich die isotopen Verteilung im Phenylhydrazin durch reduktive Spaltung zu Anilin II und Ammoniak genau überprüfen^{2).}

¹⁾ XVIII. Mitteilung: *H. Hürzeler & H. U. Hostettler*, Helv. **38**, 1825 (1955).

²⁾ K. Clusius & H. R. Weisser, Helv. 35, 1548 (1952).