

der 111-Orientierung sind die 111-, 222- und 333-Reflexe. Erleiden diese Reflexe in Kristallen der 100-Orientierung eine nochmalige Beugung, so entstehen neue Reflexsysteme der 100-Orientierung, die jedoch den 111-, 222- oder 333-Reflex der Kristalle mit 111-Orientierung als Primärstrahl besitzen (Abb. 11 und 12).

Anlaß zu einer Mehrfachstreuung können auch Kristalle mit 122-Orientierung (die Zwillingsorientierung mit 100 als Grundorientierung) sein. Die Reflexsysteme beider Kristallorientierungen ergeben keine Gruppe. Erst durch Hinzufügen der Linear-kombinationen der reziproken Gittervektoren beider Orientierungen bilden die Vektoren des reziproken Gitters einer Gruppe. Tatsächlich werden diese Reflexe, die durch Linearkombination, also durch Mehrfachstreuung, entstanden gedacht werden können, auch beobachtet. Es sind dies die sogenannten Gitterfehler-Reflexe, die nach Menzner^{18, 29} dadurch hervorgerufen werden, daß an der Grenzschicht zwischen 122- und 100-Orientierung Gitterfehler periodischer Art auftreten, die Anlaß zu solchen „Gitterfehler-Reflexen“ geben.

Die Tatsache, daß Mehrfachstreuung zwischen Kristallen der 100- und 111-Orientierung (hierfür

gibt es keine andere Erklärungsmöglichkeit) existiert, ist ein Hinweis darauf, daß die „Gitterfehler-reflexe“ ebenfalls durch Mehrfachstreuung entstehen können. Dieser Entstehungsart verdanken sie zumindest ihren größten Teil an Intensität, während die Gitterfehlertheorie, die ihr Auftreten erklären kann, nicht aber die große Intensität dieser Punkte, nur im Verhältnis der Fehlerbereiche zu den ungestörten Kristallbereichen zur Gesamtintensität der fraglichen Punkte beiträgt.

Eine andere Deutung der nicht ganzzahlig indizierbaren Reflexe durch eine hexagonale Phase wurde in einer früheren Arbeit¹² widerlegt.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. R a e t h e r , bin ich für die Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Dem Battelle Memorial Institut für Deutschland, Frankfurt am Main, danke ich für die Verleihung eines Stipendiums.

Die Firma Leitz, Wetzlar, stellte freundlicherweise das benötigte Kristallmaterial zur Verfügung. Ebenso gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Überlassung verschiedener Geräte.

Aufklärung von Unstimmigkeiten bei massenspektrographischen Dublettmessungen*

Von F. EVERLING und J. MATTUAUCH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
(Z. Naturforsch. 11 a, 68–71 [1956]; eingegangen am 28. November 1955)

Von den Dubletts (CH_2-N), (NH_3-OH) und dem Triplet ($\text{CH}_4-\text{NH}_2-\text{O}$), zwischen denen einfache Kontrollrelationen gelten, wurden Meßserien hergestellt und die Massendifferenzen mit Hilfe von je 3 Dispersionslinien ausgewertet. Bei jeder Serie zeigte sich ein weit außerhalb der recht geringen statistischen Meßfehler liegender Gang der Massendifferenz des Dubletts mit der magnetischen Feldstärke, bei der es aufgenommen wurde. Die Unstimmigkeiten betragen selbst bei dem hier verwandten hohen Auflösungsvermögen von etwa 30 000 bis 80 000 nur einen Bruchteil der Linienbreite. Sie werden auf eine schon von Ewald beobachtete, besonders bei mehratomigen Molekülionen auftretende unvollständige Ausleuchtung der Apertur im Zusammenwirken mit einer geringen, durch das Streufeld des Magneten hervorgerufenen Dejustierung zurückgeführt. Der systematische Gang ist bei dem zur Bestimmung der umstrittenen Masse von ^{12}C wichtigen Dublett (CH_4-O) am größten. Der hier beobachtete systematische Fehler ist sicher zum Teil dafür verantwortlich, daß die Angaben verschiedener Autoren gerade bei den hier gemessenen Dubletts recht unbefriedigende Übereinstimmung zeigen. Es wird ein Weg zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen.

Seit den Anfängen der Massenspektroskopie wurden bei einigen Massendifferenzen, vor allem beim

Dublett ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$), Unstimmigkeiten beobachtet, die weit außerhalb der Meßgenauigkeit liegen^{1, 2}.

¹ H. E. Duckworth, B. G. Hogg u. E. M. Pennington, Rev. Mod. Phys. **26**, 463 [1954].

² H. Ewald, Z. Naturforsch. **3 a**, 114 [1948].

* Die Resultate dieser Arbeit wurden auf der Tagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften in Wiesbaden am 23. 9. 1955 vorgetragen.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Nicht nur die verschiedenen Autoren weichen voneinander ab, sondern auch die Resultate verschiedener Meßserien des gleichen Autors. In den Jahren 1947/48 zeigte Ewald^{2,3,4}, daß die von einer üblichen Kanalstrahlröhre gelieferten Ionensorten verschieden weit gebündelt sind: Sie beleuchten nicht die gleiche Länge des Präzisionsspaltes und haben nach Durchgang durch ihn verschiedene, z. Tl. überraschend geringe Öffnungswinkel. Diese verschiedenen enge Bündelung der Ionensorten verursacht nach Ewald merkliche systematische Fehler, wenn der Präzisionsspalt nicht genau genug senkrecht zur Ebene der Zylinderoptik steht und außerdem dadurch, daß die Bildfehler 2. Ordnung für die beiden Partner eines Doublets verschieden groß werden. Er schlug daher vor, die wirksame Präzisionsspaltlänge bei der derzeitigen Apparatur durch eine Querblende auf 0,2 mm zu begrenzen und den Kanal auf etwa 0,1 mm zu verengen, so daß der Öffnungswinkel hinter dem Präzisionsspalt ca. 0,001 im Bogenmaß oder 3,4 min beträgt. Trotz dieser Maßnahmen ergaben sich bei Präzisionsmessungen des einen von uns mit Bieri⁵ Unstimmigkeiten in der Größenordnung von 60 μ ME zwischen den Mittelwerten von Serien des gleichen Doublets sowie bei dem Versuch, die Massendifferenz $^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$ durch die Summe $(^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}) + (^{14}\text{N}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O}^1\text{H})$ darzustellen. Auch Ewald u. Mitarb.⁶ stellten neuerdings Abweichungen außerhalb der Fehlergrenzen fest, wenn sie eine Meßserie wiederholten.

Messungen

Zur Klärung dieser Unstimmigkeiten wurden nach umfangreichen Verbesserungen⁷ unseres doppel-fokussierenden Massenspektrographen^{8,9,10} folgende zwei Serien von je 20 Aufnahmen, verteilt über die ganze Länge der Platte, hergestellt:

$$\begin{aligned} A = 14: \quad & (^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}), \\ A = 16, 17: \quad & (^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{14}\text{N}^1\text{H}_2 - ^{16}\text{O}) \\ \text{und} \quad & (^{14}\text{N}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O}^1\text{H}). \end{aligned}$$

³ H. Ewald, Z. Naturforschg. **2a**, 384 [1947].

⁴ H. Ewald u. H. Hintenberger, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie 1953, S. 177.

⁵ Mattauch u. R. Bieri, Z. Naturforschg. **9a**, 303 [1954].

⁶ H. Ewald, Vortrag beim ASTM Mass Spectrometry Meeting, San Francisco, 22.–27. Mai 1955; G. v. Schierstedt, H. Ewald, H. Liebel und G. Sauermann, Z. Naturforschg., in Vorbereitung.

Bei der zweiten Serie enthielt also jede der 20 Aufnahmen 5 nahezu intensitätsgleiche Linien und es war möglich, zwei theoretisch gleiche Massendifferenzen auf derselben Aufnahme zu vergleichen. Die Kontrollrelation lautet

$$(^{14}\text{N}^1\text{H}_2 - ^{16}\text{O}) = (^{14}\text{N}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O}^1\text{H}).$$

Außerdem hat man durch Vergleich der ersten Serie mit dem anderen Teil des Triplets

$$(^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}) = (^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{14}\text{N}^1\text{H}_2).$$

Die Auswertung geschah mit drei Dispersionslinien nach der Methode von Mattauch und Waldmann¹¹. Das Ergebnis zeigen die Abb. 1 und 2. In jeder Abbildung sind die beiden Seiten einer Kontrollgleichung aufgetragen, abhängig vom

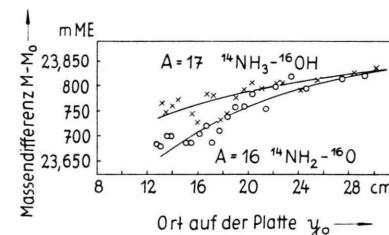


Abb. 1. Die Kontrollrelation $^{14}\text{N}^1\text{H}_2 - ^{16}\text{O} = ^{14}\text{N}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O}^1\text{H}$.

Ort auf der Platte (bzw. der magnetischen Feldstärke). Statt zwei zusammenfallender Horizontalen ergab sich überraschenderweise eine Abhängigkeit der Massendifferenzen vom Ort auf der Platte, an welchem sie gemessen sind. Einen ähnlichen Gang hatte schon der eine von uns und Bönisch 1938

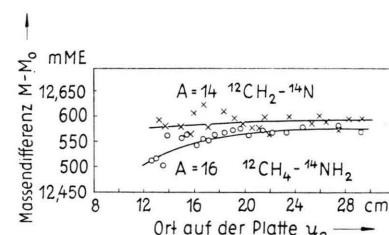


Abb. 2. Die Kontrollrelation $^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N} = ^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{14}\text{N}^1\text{H}_2$.

⁷ R. Bieri, F. Everling u. J. Mattauch, Z. Naturforschg. **10a**, 659 [1955].

⁸ J. Mattauch u. R. Herzog, Z. Phys. **89**, 786 [1934].

⁹ J. Mattauch, Naturwiss. **39**, 557 [1952].

¹⁰ H. Ewald, Z. Naturforschg. **1**, 131 [1946].

¹¹ J. Mattauch u. L. Waldmann, Z. Naturforschg. **8a**, 293 [1953].

- beobachtet¹². Es muß sich also um einen systematischen Fehler handeln. Die Auffindung dieses Fehlers war nur möglich durch Verwendung eines Apparatetyps, bei dem man das Meßdoublett nicht nur in der Umgebung einer Stelle y_0 , sondern längs der ganzen Photoplatte in 1. Ordnung doppelfokussiert abbilden kann. Dies ist bei allen Spezialfällen der allgemeinen Mattauch-Herzogschen Gleichungen⁸ der Fall, also z. B. beim Reutewärd schen¹³ und dem von Mattauch und Herzog selbst gewählten Typ⁸; dies trifft außerdem bei den von Hinterberger, Wende und König vorgeschlagenen Typen¹⁴ zu, die zusätzlich für die Umgebung eines Punktes in 2. Ordnung Doppelfokussierung liefern.

Deutung der Resultate

Die Tatsache, daß die Kontrollgleichungen bei großen y_0 stimmen (Abb. 1) bzw. nahezu stimmen (Abb. 2) sowie der asymptotische Verlauf der Kurven sind ein Hinweis darauf, daß der systematische Fehler bei kleinen y_0 am größten ist. Dort ist auch das theoretisch konstante Auflösungsvermögen vermindert (Abb. 3).

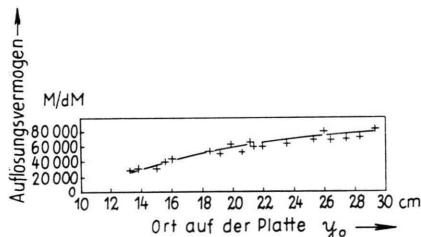


Abb. 3. Verminderung des theoretisch konstanten Auflösungsvermögens bei kleinen y_0 (Mittelwert aus Messungen an den Doublettlinien $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$ und ^{14}N).

Die Resultate wurden nun mit der Hypothese erklärt, daß eine trotz des engen Kanals noch vorhandene Verschiedenheit der Ionenbündel-Breiten beim Radialfeldanfang besteht, die mit einer geringen Abweichung der Bildkurve von der durch die Platte gegebenen Geraden zusammenwirkt.

Diese Abweichung der Bildkurve von der Platte findet ihre Erklärung darin, daß die bisher immer bei konstanter Feldstärke durchgeführte Justierung¹⁵

¹² J. Mattauch, Z. techn. Phys. **19**, 578 [1938]; A. Bönisch, Dissertation Wien, 1939; J. Mattauch, Phys. Rev. **57**, 1155 [1940].

¹³ C. Reutewärd, Ark. Mat. Astronom. Fysik, Ser. A **30**, Nr. 7 [1943].

trotz mechanischer Konstanz der Apparatur nicht erhalten bleibt. Um ein Doublett bei verschiedenen y_0 zu messen, wird die magnetische Feldstärke variiert. Dabei verschiebt sich in der Nähe der Sättigung (10 000 Gauß bei den kleinen y_0) trotz der 0,9 mm vor der Polschuhkante befindlichen Herzogischen Feldbegrenzungsblende¹⁶ die Feldgrenze um ca. 0,3 mm. Weil die Feldgrenze mit der Platte den Winkel 45° bildet, entfernt sich dabei die Bildkurve bei kleinen y_0 um ca. 0,2 mm von der Platte (Abb. 4). Die Abweichung der Bildkurve von der Platte nimmt zu größeren y_0 hin stärker als linear ab.

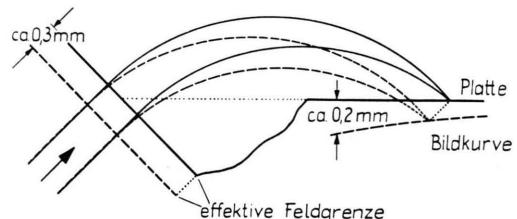


Abb. 4. Verschiebung der effektiven Feldgrenze.

Der systematische Fehler kommt dadurch zustande, daß Ionenbündel verschiedener Breite nicht konzentrisch ins Radialfeld eintreten (Abb. 5). Dadurch wird bei der Messung des Doublettabstandes ein Fehler gemacht, der innerhalb der Linienbreite liegt. In unserem Fall ergibt sich die Verschiebung des Schwerpunktes der Linie $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$ zu maximal 0,8 μ oder 0,2 mME, wenn man für große y_0 den Fehler vernachlässigt.

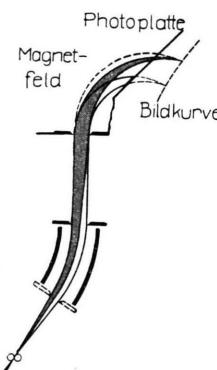


Abb. 5. Strahlengang bei nicht vollständiger Ausleuchtung der Apertur durch einen Doublett-partner.

Eine experimentelle Ermittlung der Bündelungsunterschiede ergab die ungefähre Regel, daß die

¹⁴ H. Hinterberger, H. Wende u. L. König, Z. Naturforsch. **10a**, 605 [1955].

¹⁵ R. Bieri, Dissertation D 77, Mainz 1953.

¹⁶ R. Herzog, Z. Phys. **97**, 596 [1935].

Bündel um so enger sind, je größer die Zahl der Atome im Molekülion ist, so daß von den üblichen Dubletts das ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$) am stärksten gefälscht wird. Die Untersuchungen führten auch zu einer Erklärung der Unstimmigkeiten in der erwähnten Arbeit von Mattauch und Bieri⁵, obwohl dort kein so deutlicher Gang aufgetreten war.

Maßnahmen zur Vermeidung des Fehlers

Zur Vermeidung des Fehlers wurde zunächst eine allgemeine Theorie der Justierung¹⁷ aufgestellt, die eine systematische Justierung auf Doppelfokussierung ermöglicht.

Um die Feldstärkeabhängigkeit der vorderen Magnetfeldgrenze zu kompensieren, wird man außerdem die Apparatur bis einschließlich zur Magnetfeldblende gegen Magnetfeld und Platte einer Eichung entsprechend querverschieben müssen, wenn die Feldstärke geändert wird, damit die Justierung erhalten bleibt.

Nach Aufdeckung des systematischen Fehlers planten wir sogleich, durch Veränderung des Kraftlinienverlaufs im Ionenrohr die Bündel beim Radialfeld-eintritt breiter zu machen als die dort zu denkende virtuelle Aperturlblende, die durch den Kanal gegeben ist. Jordan¹⁸ erreichte dies offenbar durch ein magnetisches Hilfsfeld zwischen Kanal und Präzisionsspalt.

Im Hinblick auf eine zuverlässige Konstanthal tung der Apertur planten wir ferner, den Kanal von 0,15 mm Breite auf eine Bohrung von 1 mm \varnothing zu erweitern und die Aperturbegrenzung durch die Magnetfeldblende und eine enge Radialfeld-Aus trittsblende vorzunehmen.

Wir rechnen damit, daß die beschriebene Fäl schung der Resultate durch die angegebenen Maß nahmen vermieden wird.

Wir danken Herrn Dr. R. Bieri für wertvolle Rat schläge und Herrn H. Wende für seine Mitarbeit bei den Aufnahmen; beiden danken wir für die Hilfe beim Ausmessen der Platten am Mikroskop.

¹⁷ F. Everling, erscheint demnächst.

¹⁸ E. B. Jordan, Phys. Rev. **60**, 710 [1941].

The Isotope Effect of a Direct Electric Current through Liquid and Solid Metals

By E. HAEFFNER, Th. SJÖBORG and S. LINDHE

AB Atomenergi, Department of Physics, Stockholm, Sweden
(Z. Naturforschg. **11a**, 71—75 [1956]; eingegangen am 27. September 1955)

The isotope separation effect of a direct electric current in a liquid metal is demonstrated by passing a current through mercury, which is enclosed in a capillary tube. The second part of the paper deals with an attempt of establishing an isotope effect when a direct current is passed through an uranium wire.

If a direct current is passed through liquid mercury enclosed in a capillary tube the light mercury isotopes are enriched at the positive end of the capillary. This effect was reported in an earlier paper¹ and it has since then also been demonstrated in gallium by Nief and Roth² and in potassium by Lundén, Reuterswärd and Lodding³. Klemm⁴ has treated the effect theoretically. In the first part of the present paper another mercury experiment will be described. The second part deals

with an attempt of establishing an isotope effect when a direct current is passed through an uranium wire.

The mercury experiment was done in a cell according to Fig. 1. The diaphragm tube, connecting the anode and the cathode compartments of the cell, was 170 mm long and had 1 mm inside diameter. The tube was filled with small glass spheres (0.09—0.12 mm diameter). The anode volume, above the diaphragm, contained 115 mg Hg, the diaphragm itself about 36 mg Hg per cm length and the cathode volume 18.230 mg Hg. Between the inner and the outer glass tubes a stream of

¹ E. Haeffner, Nature, Lond. **172**, 775 [1953].

² G. Nief and E. Roth, C. R. Acad. Sci., Paris **239**, 162 [1954].

³ A. Lundén, C. Reuterswärd u. A. Lodding, Z. Naturforschg. **10a**, 924 [1955].

⁴ A. Klemm, Z. Naturforschg. **9a**, 1031 [1954].