

Proton Magnetic Resonance Study of Sodium Glutamate and Benzyl Glutamate

By RAMDAS P. GUPTA *

Department of Physics, The Pennsylvania State University,
University Park, Pa., USA

(Z. Naturforsch. 17 a, 273 [1962]; eingegangen am 25. Januar 1962)

Experiments on nuclear magnetic resonance have been done with specimens of sodium glutamate and benzyl glutamate to study molecular motion in them.

This experiment has been conducted on a dual purpose, Varian model spectrometer with a variable temperature probe. The samples of sodium glutamate and benzyl glutamate were obtained from Dr. A. E. WOODWARD. NMR spectra were obtained at various temperatures between liquid nitrogen temperature and 370 °K. Care has been taken to avoid modulation broadening of the line width. For this, the modulation field was

monitored from time to time. Correction to the second moment values have been done by the method of ANDREW¹.

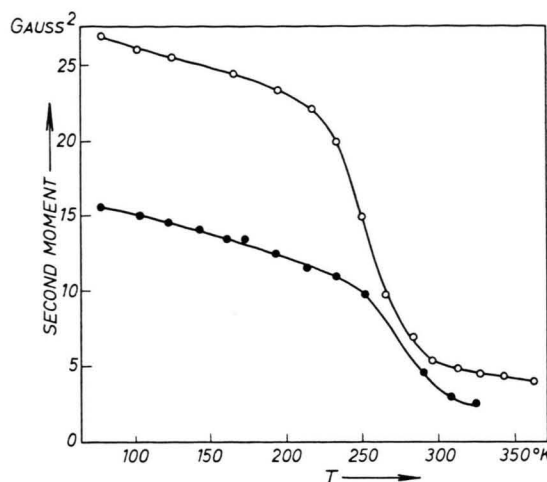


Fig. 2. NMR Second Moment vs. Temperature T for Sodium Glutamate (O); and Benzyl Glutamate (●).

In Fig. 1 the line width has been plotted against temperature and Fig. 2 is a plot of second moment vs. temperature. It is observed that the transition for sodium glutamate appears at about 250 °K and for benzyl glutamate it appears at a somewhat higher temperature (at about 260 °K). This transition could be associated with the motion of the chain segments in the specimen. Replacement of the sodium group by the benzyl group affects this transition and it appears, therefore, at a higher temperature in the case of benzyl glutamate. The rigid lattice value of the second moment for sodium glutamate is about 27 gauss², whereas for benzyl glutamate it is about 16 gauss². This big difference in their second moment values is expected due to different group attachments in the two cases.

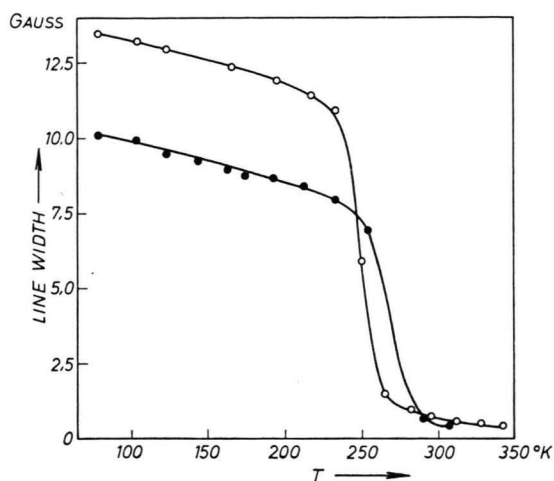


Fig. 1. NMR Line Width vs. Temperature T for Sodium Glutamate (O); and Benzyl Glutamate (●).

* Present address: Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

¹ E. R. ANDREW, Phys. Rev. **91**, 425 [1953].

Das Isotopenverhältnis ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr von Strontium-Proben aus Kalkgesteinen

VON W. URBACH, W. ACKERMANN, H. EWALD UND R. LUDWIG

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 17 a, 273—275 [1962]; eingegangen am 24. Januar 1962)

Frühere Messungen¹ des Isotopen-Häufigkeitsverhältnisses ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr an Strontium-Proben aus Kalkgesteinen und Meerwasser wurden mit verbesserter Genauigkeit

fortgesetzt. Das hierbei verwendete Massenspektrometer hat eine Auflösung von etwa 250 (an der Basis der Linien gemessen) und ist mit einer thermischen Dreifaden-Ionenquelle² und mit einem Multiplier versehen. Um eine hinreichende Ionenstrom-Konstanz zu erzielen, werden die Heizströme für die Fäden zwei verschiedenen Akkubatterien entnommen. Der zentrale Ionisierungsfaden (platinierter Wolframband 0,03 mm × 0,75 mm) wird auf hoher Temperatur (Weißglut) gehalten. Dann bekommt man mit rotglühenden Probefäden (Wolframband 0,03 mm × 0,75 mm) in günstigen Fäl-

¹ H. EWALD, S. GARBE U. P. NEY, Z. Naturforsch. **11** a, 521 [1956].

² M. G. INGRAM U. W. A. CHUPKA, Rev. Sci. Instrum. **24**, 518 [1953].



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 digitalized 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.

len für etwa eine Stunde einen hinreichend konstanten oder nur langsam abfallenden Strom von Sr^+ -Ionen in der Größenordnung von etwa 10^{-11} – 10^{-10} A in den getrennten Sr^+ -Massenlinien. Wenn danach die Temperatur der Probefäden etwas erhöht wird, geht die Ausbeute an Sr^+ -Ionen schnell herunter und die Proben scheinen erschöpft zu sein. Erhöht man die Temperatur der Probefäden aber trotzdem weiter bis zur Gelbglut, dann erhält man in der Regel nach einiger Zeit wiederum eine überraschend starke Ionenemission, welche bis in die Größenordnung 10^{-8} A hinaufgehen und über etwa eine Stunde einigermaßen konstant bleiben kann. Die Tatsache des Auftretens zweier Temperaturbereiche der Probefadentemperatur, in denen starke Sr -Ionenemission auftritt, mit einer von Probe zu Probe mehr oder weniger ausgeprägten Lücke dazwischen, in der nur geringe Emission beobachtet wird, ist im einzelnen noch nicht untersucht. Sie hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der von WEIERSHAUSEN³ beobachteten Temperaturabhängigkeit der Emission von Cu^+ - und Ag^+ -Ionen aus einer Dreifadenquelle. WEIERSHAUSEN hat jedoch nicht die Temperatur der Probefäden, sondern die des Ionisierungsfadens variiert. Er deutet die beobachteten Abweichungen von der LANGMUIR-Gleichung durch das Auftreten temperatur- und restgasabhängiger Adsorptionsprozesse an der Wolframoberfläche des Ionisierungsfadens. Bei den Sr -Messungen wird es nicht nur aus Intensitätsgründen, sondern auch zur Erzielung einer optimalen Ionenstrom-Konstanz zweckmäßig sein, in der Mitte des einen oder anderen Temperaturbereiches der Probefäden zu arbeiten, in denen maximale Emission stattfindet. Es ist wahrscheinlich, daß an den Flanken beiderseits der Maxima eine geringere Stromkonstanz zu erwarten ist, da eine bestimmte kleine Temperaturänderung der Probefäden dort eine relativ große Änderung der Ionenausbeute zur Folge hat.

Um einen möglichst großen Anteil der emittierten Ionen auf den Eintrittspalt des Spektrometers zu konzentrieren, wurde das Dreifaden-System in Abweichung von INGRAM und CHUPKA² in der Achse eines ebenfalls auf Hochspannung (etwa +3000 V) liegenden Anodenzyllinders angeordnet, welcher ähnlich wie bei einer Kanalstrahlröhre einer geerdeten Kathode gegenübersteht. In dieser Kathode befindet sich in der Mitte der enge Eintrittspalt für das Spektrometer. Weitere Spalte, welche die ausnutzbare Intensität herabsetzen könnten, sind in der Quelle nicht vorhanden. Diese Anordnung ermöglicht in besonders einfacher und unkritischer Weise einen schnellen Probenwechsel von der Rückseite des Anodenzyllinders her.

Die Abtrennung der kleinen Sr -Mengen aus den Gesteinsaufschlüssen geschah durch wiederholte genau dosierte Fällung mit Salpetersäure. Erforderlichenfalls

wurden die Proben zusätzlich noch durch Ionenaustauscher geschickt. Bei den Meerwasserproben ging den Nitratfällungen jeweils ein Sodaauszug voraus. Das Verfahren der massenspektrometrischen Messung wurde auf solche Ursachen hin untersucht, die zu systematischen Fehlern bei den Messungen Anlaß geben könnten. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wiederholter Meßserien an ein und derselben Probe beträgt nun etwa ± 2 Promille der Verhältniswerte $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Die einzelne Meßserie besteht aus etwa 20 bis 30 aufeinanderfolgenden Registrierungen der Linien 86 und 87. Im Rahmen dieser Meßgenauigkeit haben wir auch bei stundenlangem Betrieb der Ionenquellen keine Fraktionierungseffekte bei den Sr -Proben nachweisen können, im Unterschied zu den Beobachtungen von GAST⁴, GERLING und SCHUKOLJUKOV⁵ sowie HURLEY und Mitarbeitern⁶. Das Meßsystem, bestehend aus Multiplier, Hochohmwiderständen, Schwingkondensatorverstärker und Kompensationsliniensreiber wurde auf Nichtlinearitäten untersucht und sichergestellt, daß diese sich nicht zu mehr als etwa 1 Promille auf die erhaltenen Ergebnisse auswirken können. Es wurde bisher keine Absoluteichung⁷ des Massenspektrometers mit künstlich in bestimmten Verhältnissen hergestellten Mischungen von getrennten, reinen Isotopen eines Elementes vorgenommen. Die jetzt erhaltenen Ergebnisse sind deshalb nur als Relativzahlen zu werten, die zwar untereinander, aber nicht hinsichtlich der Absolutwerte mit unseren früheren Messungen¹ verglichen werden können. Diese früheren Resultate wurden mit einem älteren Spektrometer ohne Verwendung eines Multipliers gewonnen.

Die Ergebnisse unserer neuen Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es wurden vermessen eine Sr -Probe aus Meerwasser aus dem Nordatlantik, eine Probe, welche aus frischen Schellfischköpfen gewonnen wurde, eine kommerzielle Probe von Sr -Nitrat (Fa. Merck) und weiterhin 11 Proben aus Kalkgesteinen verschiedenster geologischer Herkunft und Alter. Schätzwerte für die Alterszahlen der untersuchten Sedimente sind, anderen Quellen entnommen, in der letzten Spalte der Tab. 1 aufgeführt. Die ersten 8 der untersuchten Proben zeigen bezüglich des Verhältnisses $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Ergebnisse, die auf etwa ± 2 Promille genau mit denjenigen der beiden rezenten hochmarinen Sr -Proben (Nordatlantikwasser und Schellfischköpfe) übereinstimmen. Hierunter befindet sich auch ein Marmor aus Schwingen, der mehrfach abwechselnd mit anderen Proben gemessen wurde. Dieses Gestein war auch bei unseren früheren Untersuchungen¹ mehrfach gemessen worden, und zwar immer etwa mit demselben Resultat für das Verhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, welches damals aber um 3 bis 4% tiefer lag als das entsprechende Ergebnis für rezentes Meerwasser.

³ W. WEIERSHAUSEN, *Advances in Mass Spectrometry* (Herausgeber J. D. WALDRON), Pergamon Press, London 1959, S. 120; *Symposium on Mass Spectrometry*, Oxford, September 1961, Pergamon Press, im Druck.

⁴ P. W. GAST, *Bull. Geol. Soc. Amer.* **66**, 1449 [1955].

⁵ E. K. GERLING u. Y. A. SCHUKOLJUKOV, *Geochimija* 1957, Heft 3, 226.

⁶ P. M. HURLEY u. Mitarb., *Variations in isotopic abundances of Sr, Ca and A and related topics*, *Ann. Progr. Rep.* for 1961, Dept. of Geology and Geophysics, Mass. Inst. of Technology.

⁷ A. O. NIER, *Phys. Rev.* **77**, 789; **79**, 450 [1950].

Nr.	Herkunft	$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$	geschätztes Alter (10 ⁸ a)
1	Nordatlantik	$0,7023 \pm 0,0010$	rezent
2	Schellfisch	$0,7030 \pm 0,0015$	rezent
3	Merck-Probe	$0,7023 \pm 0,0010$	3
4	Schwingen (Bayern)	$0,7029 \pm 0,0010$	5–6
5	Kropfmühl (Bayern)	$0,7034 \pm 0,0010$	älter als 5
6	Rhodopen (Balkan)	$0,7038 \pm 0,0015$	älter als 5
7	Damara (Südwestafrika)	$0,7040 \pm 0,0025$	8,5–6,5
8	Calcaire du niveau des alternans (Montagne Noire)	$0,7025 \pm 0,0020$	6–5,5
9	Tervola (Finnland)	$0,7015 \pm 0,0010$	18–16
10	Sipoo (Finnland)	$0,6980 \pm 0,0010$	18–16
11	Louhi (Finnland)	$0,6963 \pm 0,0015$	18–16
12	Parainen (Finnland)	$0,6986 \pm 0,0020$	18–16
13	Aldan		
	Ukrainischer Schild	$0,699 \pm 0,001$	≈ 27
14	Grenville Limestone		
	Calumet Island/Quebec	$0,6965 \pm 0,0015$	$\approx 9–11$

Tab. 1.

Die Tatsache, daß wir für den Schwingener Marmor und für eine Anzahl anderer ebenfalls nicht besonders alter Gesteine jetzt Ergebnisse erhalten, welche mit denen von rezentem Meerwasser-Strontium zusammenfallen, zwingt uns zu dem Schluß, daß die früher erhaltenen Ergebnisse¹ fehlerhaft gewesen sein müssen und auch bei anderen Proben viel zu große Abweichungen vom Meerwasserwert vorgetäuscht haben. Auch Ergebnisse von anderen Autoren^{4, 6} aus jüngster Zeit haben diesen Schluß nahegelegt. Es hat sich jetzt nachträglich nicht mehr einwandfrei feststellen lassen, welcher Art die systematischen Meßfehler gewesen sind, die zu den damaligen unterschiedlichen Ergebnissen geführt haben.

Die Tab. 1 unserer jetzigen Messungen enthält unter den Nummern 9–14 Ergebnisse für Sr-Proben aus präkambrischen finnischen, russischen und kanadischen Carbonatgesteinen. Während das Gestein aus Tervola (Finnland Probe Nr. 9) mit seinem Meßwert für das Verhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ kaum vom rezenten marinen Stron-

tium abweicht, ergaben sich für die Proben Nr. 10 bis 14 erheblich tiefere Werte. Bei Probe Nr. 14 beträgt die Abweichung etwa 1%. Es sei bemerkt, daß verschiedene dieser Proben zur Sicherheit mehrfach gemessen wurden und zwischen diesen Messungen Kontrollmessungen an den Proben 3 und 4 eingeschoben wurden.

Wenn wir die Richtigkeit der für die Proben Nr. 10 bis 14 erhaltenen Ergebnisse unterstellen, müssen wir annehmen, daß die Probe Nr. 9 nachträglich chemische Veränderungen erlitten hat, da sie ebenfalls dem Präkambrium entstammt.

Die Messungen an solchen präkambrischen Kalkgesteinen werden fortgeführt, um eine weitere Sicherstellung der erhaltenen Resultate zu erreichen.

Aus den für die Proben Nr. 10 bis 14 erhaltenen Ergebnissen könnte man im Vergleich mit dem Zahlwert für das Meerwasser-Sr folgern, daß der Verhältniswert $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in der Erdkruste in 10⁹ Jahren etwa um den Betrag 0,003 bis 0,004 zunimmt. Dies würde einigermaßen mit dem Wert 0,006 zusammenpassen, der aus Messungen von SCHUMACHER⁸ an Meteoriten-Sr abgeleitet werden kann.

Diese Veröffentlichung enthält wesentliche Teile der Dissertation von W. URBACH. Eine ausführlichere Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

Herrn Professor G. FISCHER, Vorstand des Instituts für Gesteinskunde der Universität München, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für wertvolle Förderung dieser Arbeit sehr danken. Für die freundliche Überlassung der untersuchten Proben sind wir zu Dank verpflichtet: Herrn Dr. J. LAITAKARI und Herrn Dr. SIMONEN vom Geol. Surv. of Finland, Herrn Prof. Dr. DURAND-DELGA von der Sorbonne in Paris, Herrn Prof. Dr. LELUBRE von der Universität Toulouse, Herrn Prof. Dr. GÈZE vom Institut Agronomique in Paris, Herrn Dr. G. CHOUBERT in Rabat (Marokko), Herrn Prof. Dr. KALLE, Deutsches Hydrographisches Institut in Hamburg, Herrn Prof. Dr. P. DOHRN, Zoologische Station Neapel, Herrn Prof. Dr. A. WATZNAUER, Geologisches Institut der Bergakademie, Freiberg (Sachsen), Herrn Prof. Dr. J. T. WILSON von der University of Toronto.

⁸ E. SCHUMACHER, Z. Naturforschg. **11 a**, 206 [1956].

Note on the Cross Sections for $\text{Ti}^{47}(\text{n,p})\text{Sc}^{47}$ and $\text{Ni}^{58}(\text{n,p})\text{Co}^{58}$

By A. TRIER

Instituto de Física y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile

(Z. Naturforschg. **17 a**, 275–277 [1962]; eingegangen am 5. Februar 1962)

The cross sections for the reactions $\text{Zn}^{64}(\text{n,p})\text{Cu}^{64}$, $\text{Ni}^{58}(\text{n,p})\text{Co}^{58}$ and $\text{Ti}^{47}(\text{n,p})\text{Sc}^{47}$ have recently been measured for neutron energies between 2.0 and 3.6 Mev and their understanding on the basis of the statis-

tical model has been attempted using both square-well and diffuse potentials^{1–3}. The statistical model was assumed to be valid both for the compound and the residual nucleus and both theoretical and experimental level densities were tried. It was not possible to obtain agreement between calculated and measured cross sections.

¹ J. RAPAPORT and J. J. VAN LOEF, Phys. Rev. **114**, 565 [1959].

² L. GONZÁLEZ, J. RAPAPORT and J. J. VAN LOEF, Phys. Rev. **120**, 1319 [1960].

³ L. GONZÁLEZ, A. TRIER and J. J. VAN LOEF, Phys. Rev., in press 1962.