

unvollständig fällen und gleichzeitig grosse Mengen der Polyalkohole mitreissen.

Es werden die Bedingungen für die quantitative Entfernung des Glycerins und 2,3-Butylenglykols aus dem Filtrat durch Destillation mit Wasserdampf beschrieben.

Es wird gezeigt, dass sich die Perjodatmethode zur Bestimmung des Glycerins und Butylenglykols im Kondensat der Dampfdestillation eignet, wobei die gebildete Ameisensäure als Mass für das Glycerin, der gebildete Acetaldehyd als Mass für das Butylenglykol dient.

Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

### 173. Spektroskopische Bestimmung der Anreicherung eines Chlorisotopen mit minimalen Mengen von Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat)

von K. Wieland.

(6. IX. 43.)

#### Einleitung.

Seitdem *Clusius* und *Dickel*<sup>1)</sup> im Jahre 1939 die beiden Chlorisotopen mittels Thermodiffusion in grösseren Mengen praktisch vollständig trennen können, steht nun auch schweres Chlor (37) und leichtes Chlor (35) für Versuchszwecke zur Verfügung. Bei Versuchen mit künstlich angereicherten Proben besteht häufig das Bedürfnis, die Anreicherung eines Isotopen in sehr kleinen Substanzmengen quantitativ nachzuweisen. Wenn das Mengenverhältnis der beiden Chlorisotopen sehr genau, d. h. auf mindestens  $\pm 1\%$  genau bekannt sein muss, so kommen vor allem gravimetrische Methoden in Frage<sup>2)</sup>, bei denen jedoch relativ viel Substanz zur Verfügung stehen muss. So benötigen *Clusius* und *Dickel*, um mittels einer Schwebewage das Mengenverhältnis der beiden Chlorisotopen auf 1% genau zu ermitteln, 6—8 cm<sup>3</sup> Chlorsubstanz, eine an sich zwar sehr kleine Menge. Wenn jedoch das Mengenverhältnis der Chlorisotopen nur auf 5—10% genau bekannt sein muss, so kommen auch spektrographische Methoden in Betracht, die sehr viel weniger Chlorsubstanz erheischen.

---

<sup>1)</sup> K. *Clusius* und G. *Dickel*, Z. physikal. Ch. [B] **44**, 397 (1939).

<sup>2)</sup> Die an sich sehr genaue, aber äusserst heikle massenspektrographische Methode dürfte für laufende Analysenuntersuchungen nicht in Betracht kommen.

## Spektrographische Bestimmung des Mengenverhältnisses der Chlorisotopen.

Die spektrographischen Methoden beruhen darauf, dass im Spektrum einer geeigneten zweiatomigen Chlorverbindung die den beiden Chlorisotopen entsprechenden Linien oder Banden gegeneinander verschoben sind. Das Intensitätsverhältnis eines solchen Linienpaares entspricht direkt dem Mengenverhältnis der beiden Isotopen.

Unter günstigen Umständen, bei sorgfältig ausgewählten Versuchsbedingungen, lässt sich das Intensitätsverhältnis eines Linienpaares auf photometrischem Wege auf 1% oder noch genauer ermitteln<sup>1)</sup>. Für eine laufende Untersuchung, die nicht zu viel Zeit beanspruchen darf, wird die Genauigkeit kleiner sein. Hat man es ausserdem, wie im vorliegenden Falle, statt mit einzelnen sauber getrennten Linien, mit breiten Banden zu tun, die sich gegenseitig überlagern, so darf die photometrisch erreichte Genauigkeit nur auf etwa 5—10% veranschlagt werden.

Von den zahlreichen zweiatomigen Molekelspektren von Chlorverbindungen eignen sich für den Isotopennachweis in nur spurenweise vorhandenen Substanzen vor allem die im photographisch leicht zugänglichen Spektralgebiet (7000—2200 Å) liegenden Emissionsspektren. Die Aufnahme von Absorptionsspektren, zu denen auch alle im Infrarot liegenden Vibrations- und Rotationsspektren gehören, erfordert verhältnismässig viel Substanz<sup>2)</sup>. Aus diesem Grunde scheidet für den hier vorliegenden Zweck Chlorwasserstoff aus, da dieser kein sichtbares oder ultraviolettes Spektrum besitzt. Auch Chlor eignet sich schlecht, da es sich nur unter besonderen Bedingungen zur Emission eines komplizierten Bandenspektrums anregen lässt<sup>3)</sup>, dessen Analyse ausserdem durch das Auftreten der gemischten Molekeln  $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$  neben den reinen Isotopen  $\text{Cl}_2^{35}$  und  $\text{Cl}_2^{37}$  noch erschwert wird. Dagegen zeigen die meisten Metallverbindungen des Chlors, mit Ausnahme der Alkalichloride, mehr oder weniger geeignete zweiatomige Bandenspektren. In chemischer und physikalischer Hinsicht besonders günstig ist Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat). Es lässt sich aus anderen Chlorverbindungen leicht darstellen, und sein Dampf kann bei relativ niederen Temperaturen (120—150° C) ohne Schwierigkeit zur Emission geeigneter Bandenspektren, die dem zweiatomigen Radikal  $\text{HgCl}$  angehören, veranlasst werden.

Um bei der elektrischen Erregung dieses Spektrums mit möglichst wenig Substanz auszukommen, geht man am besten folgender-

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London [A] **127**, 638 (1930) oder R. Mecke und W. H. J. Childs, Z. Phys. **68**, 362 (1932).

<sup>2)</sup> Zur Registrierung z. B. der bekannten Vibrationsbanden von HCl bei 3,46 und 1,76  $\mu$ , an denen die spektroskopische Isotopenaufspaltung entdeckt worden ist, benötigt man HCl-Gas von Atmosphärendruck bei einer Schichtlänge von 15—30 cm.

<sup>3)</sup> A. Elliott und W. H. B. Cameron, Proc. Roy. Soc. London [A] **158**, 681 (1937).

massen vor. In ein kleines, vorher gut ausgeglühtes Quarz-Röhrchen wird im Hochvakuum etwas Sublimat hinein destilliert. Um die Enden des von der Vakuumapparatur abgeschmolzenen Röhrchens werden dann Aussenelektroden aus dünnem Aluminiumblech gewickelt (vgl. Fig. 1), worauf das Röhrchen nach leichter Erwärmung mit der Bunsenflamme durch irgend eine elektrische Hochfrequenzentladung (am besten mittels eines Diathermieapparates) leicht zum Leuchten gebracht werden kann. Das Spektrum dieses Leuchtens besteht aus den stärksten Quecksilberatomlinien sowie aus drei Bandensystemen (B, C und D) des  $\text{HgCl}$ -Radikals<sup>1)</sup>.

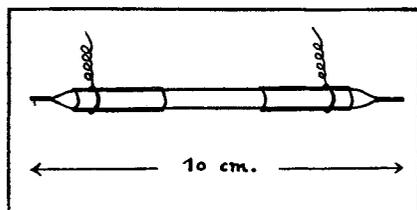


Fig. 1.

Entladungsröhrchen aus Quarz mit Aussenelektroden.

Bei Benützung eines möglichst kleinen, nur ca.  $0,5 \text{ cm}^3$  fassenden Entladungsröhrchens ergibt sich die minimale Menge Sublimat, die zur elektrischen Erregung eines hinreichend hellen  $\text{HgCl}$ -Spektrums erforderlich ist, zu  $5\text{--}10 \gamma$ , das entspricht rund  $1,3\text{--}2,5 \gamma$  Chlorsubstanz. Die untere Grenze dürfte bei etwa  $1 \gamma$  Chlor liegen. Dabei muss aber Sublimat als festes Salz oder als Dampf in das Quarzröhrchen eingeführt werden. Füllt man nämlich einen Tropfen Wasser, der etwa  $10 \gamma$  Quecksilber(II)-chlorid gelöst enthält, in das Quarzröhrchen ein, und verdampft nachher das Wasser bei Zimmertemperatur durch langsames Abpumpen im Vakuum, so bleibt auf Grund des spektroskopischen Ausweises kein Quecksilber(II)-chlorid zurück, offenbar weil dieses vom Wasserdampf grösstenteils mitgerissen worden ist.

Man neigt leicht zur Meinung, dass eine emissionspektroskopische Nachweismethode mit fast unwägbar wenig Substanz auskommt. Konnten doch *Bunsen* und *Kirchhoff* Natrium noch in einer Konzentration von nur  $3 \times 10^{-4} \gamma$  nachweisen, d. h. in einer rund 1000mal kleinern molaren Konzentration als der hier gefundenen minimalen Sublimatmenge. Dieser Unterschied erklärt sich einfach dadurch, dass zum Nachweiss von Natrium das kurze Aufleuchten der besonders intensiven gelben Natriumlinie in der Bunsenflamme genügt, während in unserem Falle Molekellinien, die a priori 100- bis 1000-mal schwächer als Atomlinien sind, in einem Entladungsröhrchen ange-

<sup>1)</sup> *K. Wieland*, *Helv. phys. acta* **14**, 420 (1941).

regt werden müssen. Die minimale Menge von Sublimat ist daher durch den Dampfdruck, bei dem das HgCl-Spektrum noch hinreichend hell erscheint und der etwa 0,5 mm beträgt<sup>1)</sup>, sowie durch das Volumen des Entladungsgefäßes, das in unserem Falle nur 0,5 cm<sup>3</sup> ausmacht, gegeben. Auf Grund dieser Abschätzung gelangt man zu einer Minimalmenge von etwa 4  $\gamma$ -Sublimat, in guter Übereinstimmung mit dem oben angeführten experimentellen Befund (5—10  $\gamma$ ).

Die photometrische Auswertung der Isotopenanreicherung.

Zur Vermessung der Chlor-Isotopenaufspaltung eignet sich am besten das kurzwellige System D des Spektrums von HgCl. Eine vergrößerte Abbildung dieses Bandensystems, aufgenommen mit dem mittleren Quarzspektrographen von *Hilger*, zeigt Fig. 2a. Vergleichshalber zeigt der untere Teil der Fig. 2a dasselbe Spektrum, herrührend von einer Sublimatprobe, die praktisch nur noch schweres Chlor 37 enthält<sup>2)</sup>. Man erkennt, dass die Isotopenaufspaltung, die unge-

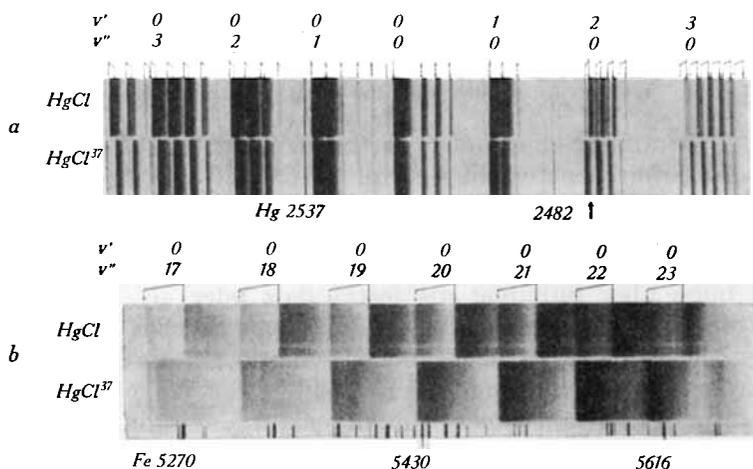


Fig. 2.

### Spektrum von HgCl

Die vollen Striche markieren die Kanten von HgCl<sup>35</sup>  
 die punktierten Striche markieren die Kanten von HgCl<sup>37</sup>

- a) Bandensystem D in Emission, elektrisch erregt.  
 oberer Teil: natürliches HgCl (Cl<sup>35</sup>: Cl<sup>37</sup> = 3,11 : 1)  
 unterer Teil: angereichertes HgCl<sup>37</sup> (Cl<sup>35</sup>: Cl<sup>37</sup> = 1 : 11,5)
- b) Bandensystem B (langwelliger Teil) in Fluoreszenz, bei Zusatz von 300 mm N<sub>2</sub>.  
 oberer Teil: natürliches HgCl  
 unterer Teil: angereichertes HgCl<sup>37</sup> (wie bei a).

<sup>1)</sup> Bei kleineren Drucken treten die HgCl-Banden hinter den Hg-Atomlinien mehr und mehr zurück.

<sup>2)</sup> Diese wertvolle Chlorprobe verdanke ich der Freundlichkeit von Hrn. Professor *Clusius* (München).

fähr linear mit dem Abstand von der Nullbande ( $v' = 0$ ,  $v'' = 0$ ) anwächst, bei der Bandengruppe  $v' - v'' = 2$  optimal in Erscheinung tritt. Die photometrische Auswertung der Isotopenaufspaltung ist daher an der Bande  $v' = 2$ ,  $v'' = 0$  ( $\lambda$  2474,7 Å für  $\text{HgCl}^{35}$ ,  $\lambda$  2475,8 Å für  $\text{HgCl}^{37}$ ) durchgeführt worden. Das photometrisch erhaltene Intensitätsverhältnis dieser beiden Bandkanten wird nicht dem wirklichen Mengenverhältnis der Chlorisotopen entsprechen, weil die langwelligere (schwächere) Bande von  $\text{HgCl}^{37}$  noch über die stärkere von  $\text{HgCl}^{35}$  übergreift, was aus der Photometerkurve deutlich hervorgeht. Die unbekannte Isotopenzusammensetzung einer Sublimatprobe wird daher am besten relativ zu einer bekannten (und nicht zu verschiedenen) Isotopenzusammensetzung einer Standardsubstanz, als welche am besten natürliches Sublimat dient, ermittelt.

Die photometrische Auswertung einer mir von Professor *W. Kuhn* zur Untersuchung übergebenen Sublimatprobe, deren Gehalt an leichtem Chlor (35) auf photometrischem Wege wenig angereichert worden war<sup>1)</sup>, erfolgte folgendermassen. Auf derselben photographischen Platte wurden zunächst unter möglichst gleichen Bedingungen Emissionsspektren der unbekannt Probe und von natürlichem Sublimat, sowie ferner als Intensitätsmarken eine Reihe von kontinuierlichen, mittels Wasserstofflampe erzeugten Emissionsspektren aufgenommen, die durch zentrisch rotierende Sektoren in bekanntem Intensitätsverhältnis geschwächt wurden. Die Expositionszeit aller dieser Aufnahmen war gleich lang, so dass der *Schwarzschild*-Faktor der photographischen Platte keine Rolle spielte. Mit einem *Moll*'schen Mikrophotometer<sup>2)</sup> wurden die beiden Bandkanten bei 2475 Å sowie die dazugehörigen Schwärzungsmarken, die die Schwärzungskurve bei der betreffenden Wellenlänge liefern, photometriert. Als Intensitätsverhältnis  $\text{HgCl}^{35} : \text{HgCl}^{37}$  ergab sich so für die unbekannt Probe 3,1 : 1, für natürliches Sublimat 2,95 : 1. Da das Mengenverhältnis der Isotopen von natürlichem Chlor 3,11 : 1 beträgt<sup>3)</sup>, so erhält man damit für das Mengenverhältnis der unbekannt Probe 3,27 : 1, was einer Verschiebung des Mischungsverhältnisses um rund 5% zugunsten von  $\text{Cl}^{35}$  entspricht. Mittels einer genauen gravimetrischen Methode finden *Kuhn*, *Martin* und *Eldau* fast genau dasselbe Mengenverhältnis 3,28 : 1<sup>4)</sup>. Die Vollständigkeit der Überein-

<sup>1)</sup> *W. Kuhn*, *H. Martin* und *K. E. Eldau*, Z. physikal. Ch. [B] **50**, 213 (1941).

<sup>2)</sup> Das *Moll*'sche Mikrophotometer wurde mir vom Institut für Veterinärmedizin der Universität Zürich zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

<sup>3)</sup> Mit den von *Clusius* und *Dickel* (loc. cit.) benützten Atomgewichtswerten (natürliches Chlor = 35,457,  $\text{Cl}(35) = 34,971$ ,  $\text{Cl}(37) = 36,968$ ) berechnet.

<sup>4)</sup> Da *Kuhn* und Mitarbeiter unkorrekterweise mit den ganzzahligen Atomzahlen 35,000 und 37,000 rechnen, so erhalten sie als Mischungsverhältnis der Chlorisotopen für natürliches Chlor 3,41 : 1 (statt 3,11 : 1) und für die angereicherte Chlorprobe 3,57 : 1 (statt 3,28 : 1).

stimmung dieser beiden Werte muss allerdings in bezug auf den photometrischen Wert als Zufall angesehen werden, da eine Intensitätsverschiebung von nur 5% nicht viel über der Fehlergrenze der photometrischen Methode liegt.

### Das Fluoreszenzspektrum von HgCl.

Von den drei Bandensystemen des HgCl-Radikals lässt sich das langwellige System B auch in Fluoreszenz erregen, am einfachsten durch Bestrahlung von Sublimatdampf mit dem kurzwelligen Licht einer Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden<sup>1)</sup>. Das derart erregte Fluoreszenzspektrum weist zunächst, wie das entsprechende Emissionsspektrum, ein sehr kompliziertes Aussehen auf. Bei Zusatz von einigen 100 mm Edelgas oder Stickstoff zeigt es aber eine ganz einfache Bandenstruktur, in der die Chlorisotopenaufspaltung besonders deutlich hervortritt (vgl. Fig. 2b). Für unsere Zwecke ungünstig wirkt sich allerdings die weitreichende Abschattierung der Banden aus, die gegenseitig stark übereinandergreifen. Die Benützung des Fluoreszenzspektrums B statt des Emissionsspektrums D für die photometrische Auswertung der Isotopenaufspaltung wird sich daher nur dann empfehlen, wenn die zu untersuchende Probe Spuren von Verunreinigungen enthält, die in der elektrischen Entladung zu störenden Linien oder Banden, wie etwa denjenigen von N<sub>2</sub>, CO, CH u. a., Anlass geben können. Bei Fluoreszenzerregung dagegen werden im allgemeinen keine Verunreinigungsspektren auftreten.

### Zusammenfassung.

Die Isotopenaufspaltung im Emissionsspektrum D von HgCl wird dazu benützt, um photometrisch das Mengenverhältnis der Chlorisotopen einer an leichtem Chlor (35) künstlich angereicherten Probe von Sublimat auf rund 5% genau zu ermitteln. Die dazu benötigte Menge an Sublimat beträgt im Minimum etwa 5  $\gamma$ .

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der  
Universität, Anfang September 1943.

---

<sup>1)</sup> K. Wieland, loc. cit.