

218. Nachtrag zur Abhandlung über die Synthese kristallisierter Lactoflavin-5'-phosphorsäure¹⁾

von M. Viscontini, C. Ebnöther und P. Karrer.

(21. VI. 52.)

In unserer Abhandlung¹⁾ war auf die kürzlich veröffentlichte Synthese von *Flexner & Farkas*²⁾ verwiesen worden. Leider haben wir aus Versehen unterlassen, auch die Synthese von *H. S. Forrest & A. R. Todd*³⁾ zu zitieren, der jene von *Flexner & Farkas* sehr ähnlich ist.

219. Ein neues Verfahren zur Messung der Unterschiede im ¹⁸O-Gehalt von Silikatgesteinen

von P. Baertschi und H. Schwander.

(23. VI. 52.)

Die Messung kleiner Unterschiede im ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis von Silikatgesteinen hat seit einigen Jahren für die Geologie zunehmende Bedeutung erlangt. Es sind hiezu verschiedene Verfahren vorgeschlagen und angewandt worden⁴⁾⁵⁾, von denen wohl dasjenige von *Baertschi* und *Silverman*⁵⁾ die genauesten Resultate lieferte. Bei dieser Methode wurde das Silikatgestein mit einem Gemisch von Fluor (oder Chlortrifluorid) und Fluorwasserstoff zersetzt und der gebildete Sauerstoff der Isotopenanalyse in einem hochempfindlichen Massenspektrometer⁶⁾ unterworfen. In dieser Weise konnten die maximal etwa 3,5% erreichenden Unterschiede im ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis von Silikaten mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,40/100$ gemessen werden, wobei die Erzielung einer noch bessern Reproduzierbarkeit durch gewisse Fraktionierungseffekte bei der Darstellung des Sauerstoffs verunmöglicht wurde.

¹⁾ Helv. **35**, 457 (1952).

²⁾ Chem. Engin. News **29**, 3947 (1951).

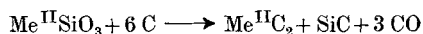
³⁾ Soc. **1950**, 3295.

⁴⁾ *S. H. Manian, H. C. Urey & W. Bleakney*, Am. Soc. **56**, 2601 (1934); *T. Tokuda & T. Kashida*, Coll. papers, Faculty of Science, Osaka University, Series C **2** (No. 6), 1 (1949); Carnegie Institution of Washington, Yearbook **49**, 36 (1949/50).

⁵⁾ *P. Baertschi & S. R. Silverman*, Geochimica Acta **1**, 317 (1951).

⁶⁾ *C. R. McKinney, J. M. McCrea, S. Epstein, H. A. Allen & H. C. Urey*, Rev. Sci. Instr. **21**, 724 (1950).

Obschon das genannte Verfahren zu sehr befriedigenden Resultaten führt¹⁾, besitzt es doch gewisse Nachteile: es ist relativ kompliziert und kostspielig und setzt die Erhältlichkeit von reinem Fluor voraus. Wir haben aus diesen Gründen ein anderes Verfahren entwickelt, das die Bestimmung von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnissen in Silikaten mit ähnlicher Genauigkeit, aber mit wesentlich geringerem apparativem Aufwand gestattet. Dabei erfolgt die massenspektrometrische $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Bestimmung an Kohlenoxyd, welches durch Erhitzen der Silikate mit reinem Kohlenstoff erhalten wird, z. B. gemäss der Reaktion:



Das fein pulverisierte Silikat wurde hiezu mit einem Überschuss an Kohlepulver (Spektralkohle) innig vermischt und in einen dünnwandigen, mit Löchern versehenen Graphitbehälter von etwa 0,5 cm³ Inhalt gefüllt. Die Reaktion erfolgte in einem horizontalen, zylindrischen, mit Kühlmantel versehenen Vakuumofen aus Pyrexglas, in welchem ein Graphitstab durch Widerstandsheizung auf Temperaturen von über 2000⁰ gebracht werden konnte. Der Graphitstab war zwischen zwei wassergekühlten Kupferelektroden eingespannt und besass in der Mitte eine Höhlung zur Aufnahme des Graphitbehälters mit dem Silikat-Kohle-Gemisch. Vor der Reaktion wurde zunächst der Ofen durch längeres Erhitzen des Graphitstabes auf 2000⁰ gründlich entgast; nach dem Abkühlen wurde dann der Graphitbehälter durch einen magnetisch betätigten Transportmechanismus vom einen Ende des Graphitstabes in die in der Mitte liegende Höhlung geschoben. Nach der Entgasung des Reaktionsgemisches bei etwa 10⁻⁴mm Hg und 1000⁰, d. h. noch unterhalb der Reaktionstemperatur, wurde die Temperatur des Behälters bis auf etwa 2100⁰ gesteigert, wobei die Reaktion unter Entwicklung von CO glatt verlief. Das in Ausbeuten von 60–80% gebildete CO wurde mittels einer *Töpler*-Pumpe zur Volumenmessung in ein kalibriertes Manometersystem gepumpt, und anschliessend wurde ein Teil des Gases zur Isotopenanalyse in eine Gasbürette mit Hahn und Schliiff abgezogen.

Die Bestimmung des relativen Unterschiedes im $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis zwischen dem aus einem bestimmten Gestein entwickelten CO und einem willkürlich gewählten Standard-CO erfolgte durch entsprechenden Vergleich der direkt messbaren Ionenstromverhältnisse $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{17}\text{O} +$ in einem Doppel-Ionenkollektor-Massenspektrometer (Typ Consolidated-Nier 21–201). Dieses Ionenstromverhältnis wurde für jede Gasprobe als Mittelwert von 5 Einzelmessungen bestimmt und mit dem jeweils anschliessend gleicherweise ermittelten Ionenstromverhältnis des Standard-CO verglichen. Aus dem obgenannten Ionenstromverhältnis lässt sich das gesuchte Häufigkeitsverhältnis $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ durch eine einfache Korrektur gewinnen.

Die Benützung von CO zur $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Bestimmung wurde bis jetzt allgemein als ungeeignete Methode angesehen, doch konnten in der vorliegenden Untersuchung die drei hauptsächlichsten Fehlerquellen in folgender Weise ausgeschaltet werden:

1. Die Verunreinigung des CO mit dem massengleichen N₂ (z. B. aus der Luft) hat eine scheinbare Erniedrigung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses zur Folge. Durch einwandfreie Dichtigkeit und möglichst gute Entgasung der Apparatur liess sich ein störender Gehalt an Luft-N₂ stets ohne weiteres vermeiden.
2. Schon sehr geringe Mengen an Verunreinigungen, die im Massenspektrometer zur Bildung von Ionen der Masse 30 führen, täuschen ein zu hohes $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis vor. Es zeigte sich, dass bei der erwähnten thermischen Bildung von CO zuweilen derartige

¹⁾ S. R. Silverman, *Geochimica Acta* 2, 26 (1951).

Verbindungen (z. B. CH_2O , C_2H_6 u. a.) in störenden Mengen auftraten. Als sehr wirksames Verfahren zur vollständigen Entfernung dieser Stoffe erwies sich ihre Auskondensation durch Abkühlung der Gasbüretten mit flüssiger Luft vor dem Einlass des CO in das Massenspektrometer.

3. In der Regel zeigt ein Massenspektrometer in dem uns interessierenden Massenbereich 28—30 einen relativ hohen Untergrund (insbesondere Masse 28), was die Genauigkeit der Isotopenhäufigkeitsmessungen an CO erheblich beeinträchtigen kann. Durch langandauerndes Auspumpen und wiederholtes Ausbacken des Instruments gelang es aber, den Untergrundpegel stark zu senken und damit seinen störenden Einfluss praktisch auszuschalten.

Tabelle

Reproduzierbarkeit der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Analysen von Silikatgesteinen und erzielte CO-Ausbeuten.

Gestein	Versuch Nr.	$\Delta R/R$ (‰)	CO-Ausbeuten (cm^3/mg)
Lamprophyr Nr. 3	1	- 3,2	0,44
	2	- 3,0	0,45
	3	- 3,2	0,44
	4	- 3,4	0,42
	5	- 3,6	0,40
	6	- 3,1	0,45
	Mittel	- 3,3 ± 0,3	0,43 ± 0,02
Granit Nr. 72	1	- 2,9	0,49
	2	- 2,9	0,49
	3	- 2,6	0,50
	4	- 3,0	0,49
	5	- 2,7	0,48
	6	- 3,0	0,48
	Mittel	- 2,8 ± 0,2	0,49 ± 0,02
Obsidian (Island)	1	- 9,2	0,48
	2	- 8,7	0,53
	3	- 8,6	0,53
	Mittel	- 8,8 ± 0,4	0,51 ± 0,03
Piemontit-Schiefer	1	+ 11,7	0,48
	2	+ 9,9	0,46
	3	+ 11,2	0,47
	4	+ 10,7	0,46
	5	+ 10,8	0,46
	6	+ 10,2	0,46
	Mittel	+ 10,8 ± 0,9	0,47 ± 0,01
Kieselsinter (Yellowstone)	1	+ 4,2	0,45
	2	+ 4,4	0,47
	3	+ 4,5	0,50
	4	+ 4,4	0,48
	Mittel	+ 4,4 ± 0,2	0,48 ± 0,03

Als vorteilhaft für die Reproduzierbarkeit der Isotopenanalysen ist die hohe Reaktionstemperatur von über 2000° zu betrachten, bei welcher nur noch geringfügige Isotopenfraktionierungen zu erwarten sind. Da das entwickelte CO in der Regel weniger als 0,1⁰/₁₀₀ CO₂ enthielt, kam eine Fälschung der Resultate als Folge einer möglichen Fraktionierung der Sauerstoffisotopen zwischen CO und CO₂ ohnehin nicht in Frage. Dagegen wurde festgestellt, dass das zuerst entwickelte CO bis zu 2⁰/₁₀₀ (des ¹⁸O-Gehaltes) ärmer an ¹⁸O war als das zuletzt entwickelte. Bei den erreichten, ziemlich gleichmässigen Ausbeuten von 60–70% an CO dürfte jedoch der mit diesem kinetischen Effekt verbundene Fehler die Grenzen von ± 0,3⁰/₁₀₀ des ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnisses bei den Differenzmessungen nicht überschritten haben.

Die nebenstehende Tabelle vermittelt ein Bild über die Reproduzierbarkeit der Isotopenanalysen sowie über die erzielten CO-Ausbeuten an Hand der an fünf verschiedenen Silikatgesteinen durchgeführten Versuchserien.

Die dritte Kolonne enthält die in ⁰/₁₀₀ ausgedrückten relativen Unterschiede $\Delta R/R$ im ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis zwischen den Gesteinsproben und einem willkürlich gewählten Standard-CO (¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis R). In der vierten Kolonne sind die bei den entsprechenden Versuchen erzielten CO-Ausbeuten in cm³ (NTP) pro mg Silikat wiedergegeben.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Reproduzierbarkeit der Isotopenanalysen meist besser als ± 0,6⁰/₁₀₀ und steht somit der Genauigkeit, wie sie mit dem Fluorverfahren erzielt werden kann, kaum nach. Bei der Diskussion der nach dem beschriebenen Verfahren erzielten Resultate an hydratisierten Silikaten ist zu berücksichtigen, dass sich die erhaltenen Isotopenanalysen auf das vollständig entwässerte Gestein beziehen.

Die ausführliche Beschreibung des Verfahrens sowie die geologische Interpretation der damit erhaltenen Isotopenanalysen wird in einer spätern Arbeit folgen.

Den Herren Prof. Dr. *W. Kuhn* und Prof. Dr. *M. Reinhard* sind wir für ihr förderndes Interesse zu grossem Dank verpflichtet. Dem *Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement* danken wir für die zur Durchführung dieser Arbeit bereitgestellten Mittel.

Summary.

A new method for measuring the relative abundances of oxygen isotopes in silicate rocks is described. The silicate is reacted with carbon at about 2000°C in a high vacuum resistance furnace and the CO thus produced is collected and fed into a double collector mass spectrometer. By taking the necessary precautionary measures it is possible to determine the ¹⁸O/¹⁶O ratios with a relative accuracy of about 0,6⁰/₁₀₀.

Physikalisch-Chemisches Institut und Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Basel.