

Die Isotopenzusammensetzung und die Atomgewichte von Neodym, Samarium und Wolfram

Von JOSEF MATTAAUCH und HILDEGARD SCHELD

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. 3a, 105—114 [1948]; eingegangen am 15. Oktober 1947)

Stefan Meyer zum 75. Geburtstag gewidmet

Nach der bereits von dem einen von uns mit H. Ewald gelegentlich der Untersuchung von Hafnium ausführlich beschriebenen photometrischen Methode, die zu einem schnell arbeitenden Routineverfahren ausgearbeitet worden war, wurden die Linienvorhältnisse — das soll heißen die Verhältnisse der Häufigkeiten von Isotopen benachbarter Häufigkeit — beim Neodym, Samarium und Wolfram gemessen, und zwar mit zwei verschiedenen Eichelementen — Xenon und Zink — sowohl für die einfach wie für die doppelt geladenen Ionen. Aus den Mitteln der innerhalb der Fehler übereinstimmenden Wertereihen berechnen sich die folgenden Isotopenhäufigkeiten (Fehlerangaben in % derselben):

Nd-Isotope . . .	142	143	144	145	146	148	150
proz. Häufigkeiten	26,80	12,12	23,91	8,35	17,35	5,78	5,69
	± 0,6 %	± 0,7 %	± 0,5 %	± 0,9 %	± 0,5 %	± 1,3 %	± 1,4 %
Sm-Isotope . . .	144	147	148	149	150	152	154
proz. Häufigkeiten	2,95	14,62	10,97	13,56	7,27	27,34	23,29
	± 2,3 %	± 0,8 %	± 1,0 %	± 0,9 %	± 1,4 %	± 0,9 %	± 0,8 %
W-Isotope . . .	180	182	183	184	186		jedes
proz. Häufigkeiten	0,16	26,35	14,32	30,68	28,49		andere
	± 2,4 %	± 0,3 %	± 0,8 %	± 0,4 %	± 0,3 %		

ferner die mittleren Massenzahlen Nd: $144,346 \pm 0,010$, Sm: $150,508 \pm 0,019$, W: $183,893 \pm 0,003$ und (unter Annahme der Packungsanteile des „Isotopenberichtes 1942“ und eines Umrechnungsfaktors 1,000275) die chemischen Atomgewichte Nd: $144,271 \pm 0,01$, Sm: $150,43 \pm 0,01$, W: $183,853 \pm 0,01$. Von diesen Werten steht der für Neodym in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den neueren Atomgewichtsbestimmungen von Höngschmid und Wittner (1938) und von Baxter und Mitarbeitern (1911/16); der für Samarium stimmt vollkommen mit dem Wert der Harvard-Schule (1917/20) überein, während der Wert von Höngschmid und Hirschbold-Wittner (1941) um etwa 0,3 bis 0,4 % darunter liegt. Beim Wolfram liegt der massenspektrographische Wert ebenso wie bei dem homologen Molybdän fast 0,4 % unter den chemischen Bestimmungen von Höngschmid und Mitarbeitern (1936). Von zwei im Vorjahr veröffentlichten massenspektrometrischen Messungen der Isotopenhäufigkeiten von Wolfram stimmen die Werte von Williams und Yuster sehr gut mit den unseren überein, während die von Ingraham kleine, aber systematische Abweichungen davon zeigen. Am Beispiel des Neodyms wird gezeigt, daß man mit Hilfe der Methode imstande ist, kleine Verunreinigungen durch andere Seltene Erden im Betrag von nur einigen Bruchteilen eines Promilles nachzuweisen und quantitativ zu schätzen.

Allgemeines über die Methode

Vor einiger Zeit wurde von dem einen von uns in Gemeinschaft mit H. Ewald¹ eine neue photometrische Methode zur Messung der relativen Häufigkeiten von Isotopen ausgearbeitet und

¹ J. Mattauch u. H. Ewald, Naturwiss. 31, 487 [1943] u. Z. Physik 122, 314 [1944].

am Beispiel des Hafniums erprobt. Das Verfahren besteht darin, auf der gleichen Exposition mit dem zu untersuchenden Element ein zweites — das Eichelement — aufzunehmen, bei dem die relativen Häufigkeiten seiner Isotope gut bekannt sein müssen. Hierfür eignen sich besonders einige isotopenreiche Elemente mit von A. O. Nier elektrometrisch gemessenen Häufigkeitszahlen. Die maxi-



malen Ausschläge des Photometers für die Linien des Eichelementes ergeben zusammen mit den bekannten Häufigkeiten, die einen möglichst großen Bereich umspannen sollen, eine Art einfachste Schwärzungskurve; aus dieser wird das Häufigkeitsverhältnis zweier Linien des zu messenden Elementes mit Hilfe ihrer photometrischen Ausschläge graphisch entnommen². Die Isotope des zu messenden Elementes werden dabei nach fallender Häufigkeit geordnet; zur Erhöhung der Genauigkeit wird immer das Häufigkeits- oder Linienverhältnis L zweier in der Häufigkeit benachbarter Isotope gemessen, und zwar so, daß stets $L \geq 1$. Eine an sich geringfügige Korrektion, die sowohl beim Auftragen der Eichkurve als auch bei der Bestimmung jedes neuen Linienverhältnisses anzuwenden ist, berücksichtigt die theoretisch wie experimentell gut bekannte Veränderung der Linienbreite — und damit der Linienhöhe — mit der Massenzahl A , die proportional \sqrt{A} erfolgt. Mit 5 verschiedenen Eichelementen, nämlich Osmium, Krypton, Xenon, Zink und Quecksilber, fanden wir beim Hafnium innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte für die Linienverhältnisse L . Aus den L -Werten und ihren Fehlern werden dann — jeweils mit ihren Fehlern — die relativen Häufigkeiten der Isotope (in %), die mittlere Massenzahl \bar{A} sowie (mit Hilfe des Packungsanteils und des Umrechnungsfaktors 1,000275) das chemische Atomgewicht des zu untersuchenden Elementes berechnet nach Formeln, die in der Hafniumarbeit¹ zusammengestellt sind. Zu beachten ist, daß wir in unseren Arbeiten stets den Fehler der prozentualen Häufigkeiten in % derselben angegeben haben, im Gegensatz zur Gepflogenheit mancher anderer Autoren (s. z. B. Anm. 17a u. 22).

Wie erwähnt, ist jedes einzelne Massenspektrum des zu untersuchenden Elementes gleichzeitig mit der Aufnahme eines Eichelementes in möglichst dem gleichen Schwärzungsbereich versehen; die Methode macht daher weder über die Schwär-

² H. E. Duckworth u. B. G. Hogg, Physic. Rev. **71**, 212 [1947], haben kürzlich unsere Methode in anscheinend etwas abgeänderter Weise dazu verwandt, um die Isotopenhäufigkeiten beim Kupfer erneut zu messen. Im Gegensatz zu ihnen haben wir jedoch stets, wie hier nochmals betont sei, jede der 6—7 Aufnahmen einer Platte für sich betrachtet und für jede aus den Linien des gleichzeitig aufgenommenen Eichelements eine besondere Schwärzungskurve gezeichnet, aus der die Linienverhältnisse des zu messenden Elementes jeweils nur mit Hilfe seiner Linien

zungsfunktion der verwendeten Plattensorte, wie etwa die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes ($I \cdot t$ -Gesetzes), noch über die Konstanz der Ionenquelle irgendwelche Voraussetzungen. Durch den letzteren Umstand, der insbesondere die Verwendung der sehr brauchbaren Ionenerzeugung im Hochfrequenzfunken nach Dempster³ ermöglicht, wird das Verfahren den elektrometrischen Methoden überlegen, denen es sich in bezug auf die Genauigkeit der Messung bei Linienverhältnissen, die nicht stark von 1 abweichen, mindestens ebenbürtig erwies.

Die beim Hafnium gewonnene experimentelle Routine gestattete ferner in rascher Folge die Messung einer großen Zahl weiterer Linienverhältnisse, ähnlich wie dies bei dem in der optischen Spektroskopie gebräuchlichen und zur technischen Vollendung gebrachten Verfahren der Leitproben der Fall ist. In dem auf die Beendigung der Hafniumarbeit folgenden Jahre (1943) wurden von H. Ewald^{4,5} zunächst Kupfer und Ruthenium sowie Nickel nach dieser Methode gemessen. Gleichzeitig konnte Ewald durch photometrische Messung des Cadmiums gegen Zink als Eichelement recht genau die bereits aus elektrometrischen Messungen von Nier bekannten relativen Häufigkeiten der Cadmium-Isotope wieder erhalten und damit das Vertrauen, das sowohl in die elektrometrischen Messungen wie auch in unsere Methode zu setzen ist, erhöhen. Ferner hat H. Ewald⁵ die Methode für die Messung von Linienverhältnissen, die stark von 1 verschieden sind (Messung seltener Isotope), erweitern können, wobei er allerdings die Voraussetzung konstanter Ionenquellen (z. B. einer ruhig brennenden Gasentladungsröhre) machen mußte. Diese erweiterte Methode, nach der Ewald die Häufigkeiten der seltenen Ni-Isotope bestimmte, benutzt den Vergleich zweier stark verschieden exponierter Aufnahmen, wobei jedoch *nicht* die Gültigkeit des $I \cdot t$ -Gesetzes vorausgesetzt wird, da das Verhältnis der Expositionszeiten t nicht in die Mes-

auf dieser Aufnahme entnommen wurden. Wie schon in der Hafniumarbeit betont, scheint es nicht empfehlenswert zu sein, verschiedene Aufnahmen einer Platte zu einer Schwärzungskurve zu vereinigen, wie dies Duckworth u. Hogg tun.

³ Literatur und Beschreibung der von uns benutzten Anordnung bei J. Mattauch u. E. Ewald¹; O. Hahn u. F. Straßmann, Z. Physik **120**, 598 [1943].

⁴ H. Ewald, Z. Physik **122**, 487 [1944].

⁵ H. Ewald, Z. Physik **122**, 686 [1944].

sung eingeht. Indem nun Ewald die Häufigkeit der beiden seltenen Xe-Isotope ^{124}Xe und ^{126}Xe einmal nach dieser seiner erweiterten photometrischen Methode, das andere Mal ohne Verwendung des Eichelementes nur aus den Belichtungszeiten unter Voraussetzung des $I \cdot t$ -Gesetzes nach der bekannten, von Aston entwickelten Methode bestimmte, konnte er für die von uns verwendete Plattensorte (Agfa, Schumann-Hart) nachweisen, daß das $I \cdot t$ -Gesetz weitgehend erfüllt ist, indem sich ein Schwarzschild-Exponent von $1 \pm 0,02$ errechnete.

Außer Messungen an einer Probe Clusius-schen Sauerstoffs und solchen von A. Klemm⁶ nach einer etwas abgeänderten photometrischen Methode an 4 verschiedenen Silberproben, bei denen dieser nach einer von ihm entwickelten Methode in verschieden starkem Maße Häufigkeitsverschiebungen der Isotope erreicht hatte, kamen 1943 noch photometrische Messungen an 8 verschiedenen Proben von radiogenem Strontium⁷ und die vorliegenden Messungen an Neodym, Samarium und Wolfram zum Abschluß. Insgesamt wurden in den nach Beendigung der Hafniumarbeit¹ folgenden 12 Monaten unter Benutzung von über 500 Platten mit durchschnittlich je 6 Aufnahmen an 8 verschiedenen Elementen 18 verschiedene Präzisionsbestimmungen von Atomgewichten durchgeführt, was die Messung von über 70 Linienverhältnissen (in der Regel je zweimal mit verschiedenen Eichelementen und bei verschiedenen Ionenarten) erforderte. Dieser Routinearbeit wurde Anfang 1944 durch teilweise Zerstörung des Massenspektrographen ein jähes Ende gesetzt. Äußere Umstände verhinderten ferner bis heute den Senior-Autor an der Fertigstellung des Manuskripts für die Publikation der vorliegenden Resultate, über die er bereits im Januar 1944 im Kolloquium des Instituts berichten konnte.

Einzelheiten über die Messungen

Bei den drei Elementen wurden insgesamt 16 Linienverhältnisse gemessen, von denen 15 im Bereich zwischen 1 und 2,5 liegen. Diese 15 L -Werte, von denen wieder nur 3 den Wert 1,5 über-

⁶ A. Klemm, Naturwiss. **32**, 69 [1944] u. Z. Naturforsch. **2a**, 9 [1947].

⁷ s. J. Mattauch, Angew. Chem. **59** A, 37 [1947]. Über diese zusammen mit H. Ewald durchgeführten Messungen, die zum Zweck der Altersbestimmung von Mineralien nach der von O. Hahn vorgeschlagenen Rubidium-Strontium-Methode gemacht wurden, soll demnächst ausführlich berichtet werden.

steigen, wurden daher sämtlich nach der ursprünglich in der Hafniumarbeit¹ beschriebenen Methode bestimmt. Jedes Linienverhältnis wurde unabhängig an zwei verschiedenen Ionen-Gattungen — den einfach bzw. den doppelt geladenen Ionen — gemessen, wobei zwei verschiedene Eichelemente — Xenon bzw. Zink — zur Verwendung gelangten. Die gute Übereinstimmung beider Werte zeigt die weitgehende Freiheit von störenden Einflüssen, wie Überlagerung durch unvermutete Fremdlinien usw.

Das Isotop ^{180}W bedingte wegen seiner Seltenheit eine Ausnahme bei der Messung. Zur Bestimmung des Linienverhältnisses $^{183}\text{W}/^{180}\text{W}$ wurde das $I \cdot t$ -Gesetz benutzt, nachdem seine Gültigkeit für die verwendete Plattensorte durch H. Ewald⁵ gesichert war.

Wie schon erwähnt, wurde zur Ionenerzeugung der Dempstersche Hochfrequenzfunke benutzt. Als untere Elektrode fand dabei durchwegs ein Wolfram-Stift Verwendung. Die obere Elektrode bestand aus einer aus Pulvern gepreßten und vor ihrer Verwendung geglühten Pastille, deren Herstellung schon früher¹ beschrieben wurde. Diese Pastillen enthielten außer dem zu untersuchenden Element — bei den beiden Seltenen Erden in Form der Fluoride, beim Wolfram in Form des Oxyds oder des Metallpulvers — zur Erhöhung der Leitfähigkeit Eisenpulver und bei den Aufnahmen für die doppelt geladenen Ionen außerdem Zinkpulver, das die Linien des Eichelementes lieferte. Bei den Aufnahmen für die einfach geladenen Ionen wurde das Eichelement Xenon in der üblichen und ebenfalls schon beschriebenen¹ Weise über ein verstellbares Ventil der Funkenröhre zugeführt.

Bei den Seltenen Erden traten die doppelt geladenen Ionen viel stärker auf als die einfach geladenen. Die Expositionszeiten lagen bei Nd^{++} zwischen 5 und 40 sec, bei Sm^{++} zwischen 15 und 60 sec, während für Nd^+ und Sm^+ in der Regel zwischen 2 und 5 min exponiert wurde. Für die Feststellung und Messung evtl. kleiner Verunreinigungen wurden bei den Aufnahmen der doppelt geladenen Ionen dieser beiden Elemente die Belichtungszeiten bis zu 14 min ausgedehnt. Bei Wolfram lagen die Verhältnisse eher umgekehrt; während für W^+ Expositionszeiten von 4 min genügten, betrugen sie für W^{++} 6 bis 12 min. Für das extreme Verhältnis $^{183}\text{W}/^{180}\text{W}$ gelangten Paare von Aufnahmen mit 5 bis 7 sec und mit 10 bis 12 min Exposition zur Verwendung.

Ergebnisse

a) *Neodym*. Verwendet wurde ein NdF_3 -Präparat der Auer-Ges., das von Ph. Hoernes⁸ hergestellt worden war. Die überbelichteten Aufnahmen der doppelt geladenen Ionen zeigten, daß dieses Präparat noch spurenweise Verunreinigungen durch andere Seltene Erden enthielt. In Abb. 1 erkennt man die beiden einfachen Elemente Lanthan und Praseodym an den beiden Linien $\frac{1}{2}$ (139) und $\frac{1}{2}$ (141), Cer an seinem Hauptisotop $\frac{1}{2}$ (140) und Samarium an den nicht durch Nd-Isotope

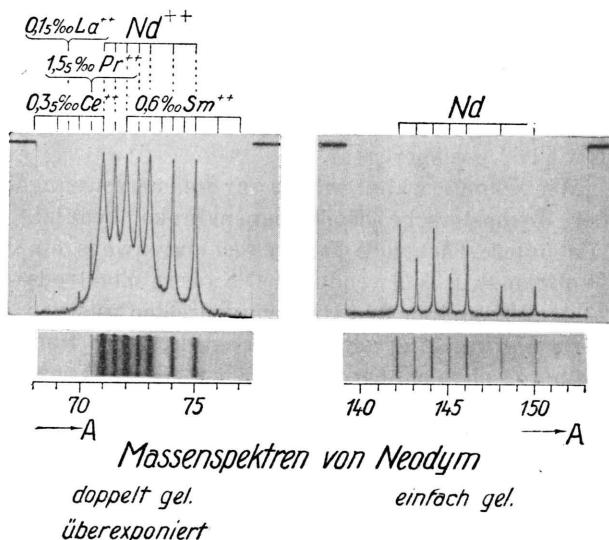


Abb. 1.

überlagerten Linien $\frac{1}{2}$ (147, 149, 152, 154). Die Intensitäten dieser Linien wurden auf mehreren Aufnahmen im Verhältnis zur Linie vom $^{148}\text{Nd}^{++}$ geschätzt, wobei das Massenspektrum des Eisens mit der schwachen Linie für das seltene ^{58}Fe und der starken für das Hauptisotop ^{56}Fe eine geeignete Eichkurve lieferte. Die Multiplikation dieses Verhältnisses mit dem bekannten Verhältnis der relativen Häufigkeiten von ^{148}Nd in Neodym zu der relativen Häufigkeit der Verunreinigungslinie in dem betreffenden Element ergab die folgenden Beträge, mit denen die Verunreinigungen ungefähr im Neodym vorhanden waren: $0,15\text{\%}$ La,

⁸ Wir möchten auch hier Hrn. Dr. Hoernes für die freundliche Überlassung seines Präparates bestens danken.

⁹ S. S. Flügge u. J. Mattauch, Isotopenbericht 1942, Physik. Z. **44**, 181 [1943].

¹⁰ G. P. Baxter u. H. C. Chapin, J. Amer. chem. Soc. **35**, 1 [1911] und G. P. Baxter, W. H. Whitcomb, O. I. Stewart u. H. C. Chapin, J. Amer. chem. Soc. **38**, 302 [1946].

$0,35\text{\%}$ Ce, $1,5\text{\%}$ Pr und $0,6\text{\%}$ Sm. Dabei wurde natürlich die Voraussetzung gemacht, daß bei der verwendeten Ionenerzeugung keines der Elemente bevorzugt auftritt, was bei Seltenen Erden wohl zutreffen dürfte.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse für Neodym zusammengefaßt. Die Linienverhältnisse, die jeweils das Mittel aus n Einzelmessungen darstellen, stimmen für Nd^+ und Nd^{++} überall innerhalb der ebenfalls angegebenen Fehler überein, obgleich für jede Ionengattung ein anderes Eichelement Verwendung fand. Aus ihnen wurden die mittleren Massenzahlen \bar{A} , die chemischen Atomgewichte und die relativen Häufigkeiten in Prozenten berechnet. Die Tabellenwerte enthalten bereits die Korrekturen für die oben genannten Verunreinigungen, die durch Überlagerung von Nd-Linien durch eine Ce- und drei Sm-Linien notwendig wurden. Diese Korrektion beeinflußte jedoch nur das Linienverhältnis 145/148 merklich, das sich dadurch um 2 Einheiten der 3. Dezimale erhöhte; das hatte eine Erniedrigung von \bar{A} um eine Einheit der 3. und eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der prozentualen Häufigkeitswerte von ^{145}Nd und ^{148}Nd um je eine Einheit der 2. Dezimalstelle zur Folge. Die Übereinstimmung des unter Annahme eines Packungsanteiles⁹ von $-2,49 \pm 0,09$ berechneten chemischen Atomgewichtes mit den neueren Bestimmungen von Baxter und Mitarb.¹⁰ sowie von Höngschmid und Wittner¹¹ ist ausgezeichnet und insbesondere mit der letzteren vollkommen.

Interessant ist ein Vergleich unserer neuen Werte mit älteren von dem einen von uns und V. Hauk¹² (in Tab. 1 unter M. u. H. eingetragen). Diese Messungen waren eigentlich nur gemacht worden, da wir gerade von einem zufällig zur Verfügung stehenden Nd-Präparat brauchbare Massenspektren erhalten und so Gelegenheit hatten, die relativen Häufigkeiten der beiden kurz vorher von Dempster¹³ entdeckten Isotope ^{148}Nd und ^{150}Nd zu bestimmen und damit die damals neue chemische Atomgewichtsbestimmung von Höngschmid und Wittner¹¹ zu überprüfen. Unsere damalige anscheinend gute Übereinstimmung da-

¹¹ O. Höngschmid u. F. Wittner, Naturwiss. **25**, 701 [1937] und Z. anorg. allg. Chem. **235**, 220 [1938].

¹² J. Mattauch u. V. Hauk, Naturwiss. **25**, 780 [1937].

¹³ A. J. Dempster, Proc. Amer. philos. Soc. **75**, 755 [1935] und Physic. Rev. **51**, 289 [1937].

Linienverhältnisse und mittlere Massenzahl									
A_1/A_2	Nd ⁺ — Xe	<i>n</i>	Nd ⁺⁺ — Zn	<i>n</i>	Mittel	<i>n</i>	M. u. H.	<i>n</i>	Aston
142/144	1,123 ± 0,007	17	1,119 ± 0,007	16	1,121 ± 0,005	33	1,14 ± 0,01	13	1,2
144/146	1,375 ± 0,013	17	1,382 ± 0,014	16	1,378 ± 0,010	33	1,36 ± 0,03	13	1,7
146/143	1,437 ± 0,019	18	1,425 ± 0,020	17	1,431 ± 0,012	35	1,28 ± 0,03	22	1,6
143/145	1,454 ± 0,017	18	1,452 ± 0,014	18	1,453 ± 0,011	36	1,41 ± 0,02	21	2,2
145/148	1,435 ± 0,020	16	1,450 ± 0,021	18	1,443 ± 0,015	34	1,33 ± 0,03	16	—
148/150	1,010 ± 0,009	15	1,023 ± 0,009	18	1,017 ± 0,006	33	1,14 ± 0,01	17	—
\bar{A}	144,349		144,342		144,346 ± 0,010		144,420		
Prozentuale Häufigkeiten der Isotope									
Massenzahl	142	143	144	145	146	148	150		
Vorliegende Arbeit . .	26,80 ± 0,6%	12,12 ± 0,7%	23,91 ± 0,5%	8,35 ± 0,9%	17,35 ± 0,5%	5,78 ± 1,3%	5,69 ± 1,4%		
Mattauch u. Hauk, 1938	25,9 ₅	13,0	22,6	9,2	16,5	6,8	5,9 ₅		
Aston, 1934	36	11	30	5	18	—	—		
Chemisches Atomgewicht									
Vorliegende Arbeit	{	massenspektrographisch mit $f = -2,49 \pm 0,09$						144,27 ₁ ± 0,01	
Mattauch u. Hauk, 1938		chemische Bestimmungen						144,34	
Baxter u. Mitarbeiter, 1911/16								144,26 ₈	
Hönigschmid u. Wittner, 1938								144,27 ₁	

Tab. 1. Ergebnisse beim Neodym.

mit ist inzwischen hauptsächlich durch den neuen Wert des Packungsanteils illusorisch geworden. Die alten Linienverhältnisse waren mit im Verhältnis zu heute kümmerlichen Mitteln und nach der Astonischen Methode mit Hilfe des $I \cdot t$ -Gesetzes bestimmt worden. Sie stimmen nicht allzu schlecht mit den neuen überein, bis auf das dritte Linienverhältnis und vor allem die beiden letzten Linienverhältnisse. Von diesen wurde damals das eine zu tief und das andere zu hoch gemessen, gerade wie es sein sollte, wenn das beiden gemeinsame ^{148}Nd durch eine Fremdlinie überlagert gewesen ist. Wie wir damals schon fanden und angaben, war unser Nd-Präparat nicht rein und enthielt etwa 8% Praseodym. Unsere jetzigen Messungen zeigen, daß unser damaliges Präparat auch einige Prozente Samarium enthielt, da 148 das häufigste

der Sm-Isotope ist, das mit einem Nd-Isotop isobar ist. Daß damals die übrigen Isotope von Samarium nicht auftraten, lag daran, daß selbst nach 4 Std. Belichtung die Massenspektren zu schwach waren, während jetzt, wie erwähnt, nur mehrere Minuten belichtet werden mußte, um Verunreinigungen im Ausmaß einiger Zehntel eines Promilles festzustellen. Der aus den alten Messungen mit dem neuen Packungsanteil abgeleitete Wert des Atomgewichts liegt wegen der Samarium-Verunreinigung um den heute als untragbar empfundenen Betrag von 0,3% höher als der jetzige Wert.

Die alten Astonischen¹⁴ Messungen (die in Tab. 1 eingetragenen Linienverhältnisse wurden aus den von Aston angegebenen prozentualen

¹⁴ F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 146, 46 [1934].

Häufigkeitswerten zurückgerechnet) zeigen z. Tl. recht starke Abweichungen gegen unsere Werte.

b) *Samarium*. Dafür stand uns dasselbe Präparat zur Verfügung, an dem Hönigschmid und Hirschbold-Wittner¹⁵ ihre chemische Atomgewichtsbestimmung durchgeführt hatten. Das von W. Feit stammende Ausgangsmaterial Sm_2O_3 hat Hr. Prof. Hönigschmid selbst noch für uns in dankenswerter Weise in SmF_3 übergeführt¹⁶. Es sollte, wie die Verff.¹⁵ angaben, nach röntgenspektrographischen Untersuchungen von I. Nodack 0,003% Eu_2O_3 und 0,02% Gd_2O_3 (andere Seltene Erden nicht nachweisbar) enthalten. Bei

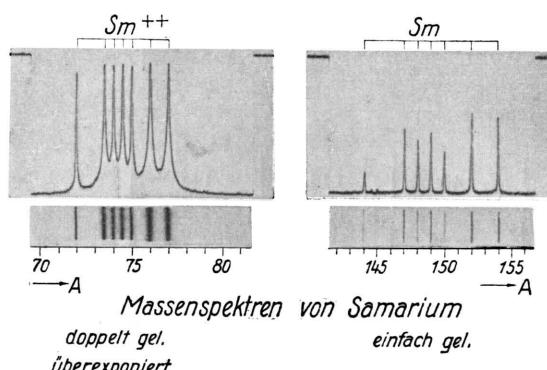


Abb. 2.

der massenspektrographischen Untersuchung konnten wir auch bei starker Überbelichtung der doppelt geladenen Ionen (s. Abb. 2) keine Verunreinigungen nachweisen, obwohl wir nach den Erfahrungen beim Neodym erwartet hätten, daß sich eine Gadolinium-Verunreinigung im obigen Betrag zeigen würde. Auch von dem wahrscheinlich ausgestorbenen ^{146}Sm , dessen Fehlen dem Massenspektrum von Samarium (s. Abb. 2) das ungewöhnliche Aussehen verleiht, zeigte sich keine Andeutung. Andere als die in Tab. 2 angegebenen Isotope hätten sich bemerkbar machen

¹⁵ O. Hönigschmid u. Fr. Hirschbold-Wittner, Z. physik. Chem., Abt. A, **189**, 38 [1941].

¹⁶ Es sei mir gestattet, hier meiner Dankbarkeit Ausdruck zu geben für das Interesse, das Otto Hönigschmid, den ich bereits als 14-Jähriger persönlich kennengelernten durfte, stets meinen Arbeiten entgegengebracht hat. Noch wenige Wochen vor seinem tragischen Tode hatte ich Gelegenheit, die Ergebnisse dieser Arbeit dem Meister persönlich bei einem leider nur zu kurz dauernden Besuch vorzulegen. Die lebhafte Freude über die Übereinstimmung der Atomgewichte beim Neodym, die er sofort seiner Umgebung mitteilte, und die ernste Bekümmernis, die er über die kleinen Abweichungen beim Samarium und beim

müssen, wenn ihre relative Häufigkeit 0,2 % überstiegen hätte.

Tab. 2 faßt die Ergebnisse beim Samarium zusammen. Die Abweichungen der Linienverhältnisse der beiden Ionengattungen, die mit Xenon bzw. Zink als Eichelement bestimmt wurden, sind auch hier noch durchaus mit den kombinierten Angaben der wahrscheinlichen Fehler verträglich. Wiederum zeigen die alten Astonischen¹⁴ Schätzungen z. Tl. recht starke Unterschiede gegenüber unseren Mittelwerten. Wegen des nicht so sicheren Packungsanteiles (—2,3) von Samarium⁹ ist die Fehlerangabe des aus unseren Messungen berechneten chemischen Atomgewichts etwas höher gehalten als beim Neodym. Unser Wert stimmt vollkommen mit dem der Harvard-Schule¹⁷ überein, während der Wert des Münchener Atomgewicht-Laboratoriums¹⁵ etwa 0,3 bis 0,4 % darunter liegt.

Zusatz bei der Korrektur. Inzwischen wurden von Inghram, Hess und Hayden^{17a} massenspektrometrische Messungen an Samarium veröffentlicht. Ihre Angaben der prozentualen Häufigkeiten der Isotope sind unter den unseren in Tab. 2 eingetragen. Einen besseren Vergleich der Messungen mit den unseren vermitteln jedoch die Linienverhältnisse, die wir zu diesem Zweck aus den Angaben von Inghram, Hess und Hayden zurückgerechnet haben. Wie man sieht, besteht eine wesentliche Diskrepanz nur bei dem Linienverhältnis 154/147, das von uns um 0,098 größer gemessen wurde, ein Betrag, der etwa dem Vierfachen unseres wahrscheinlichen Fehlers entspricht. Gerade dieses Linienverhältnis, das ja die Häufigkeit des schwersten mit der des zweitleichtesten Isotopes vergleicht, wirkt sich sehr stark auf die mittlere Massenzahl \bar{A} und das Atomgewicht aus, deren Werte deshalb bei Inghram, Hess und Hayden um 0,5 % unter den unsrigen liegen.

c) *Wolfram*. Bereits 1938, als der eine von uns zusammen mit H. Lichtblau¹⁸ gelegentlich Wolfram empfand, werden mir ebenso unvergeßlich bleiben wie sein brennender Wunsch, wieder in einem Laboratorium arbeiten zu können, der leider nicht mehr in Erfüllung gehen sollte. J. Mattauuch.

¹⁷ O. I. Stewart u. C. James, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2605 [1917] u. A. W. Owens, C. W. Balke u. H. C. Kremers, J. Amer. chem. Soc. **42**, 515 [1920].

^{17a} M. G. Inghram, D. C. Hess jr. u. R. J. Hayden, Physic. Rev. **73**, 180 [1948].

¹⁸ J. Mattauuch u. H. Lichtblau, Z. Physik **111**, 514 [1939].

Linienverhältnisse und mittlere Massenzahl								
A_1/A_2	Sm ⁺ — Xe	<i>n</i>	Sm ⁺⁺ — Zn	<i>n</i>	Mittel	<i>n</i>	Inghram, Hess u. Hayden	Aston
152/154	1,173 ± 0,010	17	1,175 ± 0,011	16	1,174 ± 0,007	33	1,182	1,3 ₀
154/147	1,565 ± 0,030	17	1,622 ± 0,034	16	1,593 ± 0,023	33	1,495	1,1 ₈
147/149	1,090 ± 0,007	18	1,065 ± 0,010	17	1,078 ± 0,006	35	1,089	1,1 ₃
149/148	1,243 ± 0,010	18	1,231 ± 0,013	17	1,237 ± 0,008	35	1,228	1,0 ₇
148/150	1,530 ± 0,026	18	1,483 ± 0,017	17	1,509 ± 0,016	35	1,509	2,8 ₀
150/144	2,466 ± 0,067	18	2,465 ± 0,076	16	2,466 ± 0,047	34	2,364	1,6 ₇
\bar{A}	150,500		150,513		150,508 ± 0,019		150,429	150,200

Prozentuale Häufigkeiten der Isotope								
Massenzahl	144	147	148	149	150	152	154	jede andere
Vorliegende Arbeit	2,95 ± 2,3%	14,62 ± 0,8%	10,97 ± 1,0%	13,56 ± 0,9%	7,27 ± 1,4%	27,34 ± 0,9%	23,29 ± 0,8%	< 0,02
Inghram, Hess u. Hayden, 1948	3,16 ± 0,10	15,07 ± 0,15	11,27 ± 0,11	13,84 ± 0,14	7,47 ± 0,07	26,63 ± 0,26	22,53 ± 0,22	
Aston, 1934	3	17	14	15	5	26	20	

Chemisches Atomgewicht								
Vorliegende Arbeit	150,43 ± 0,02							
Inghram, Hess u. Hayden, 1948	150,35							
Aston, 1934	150,1							
Harvard-Schule, 1917/20	150,43							
Hönigschmid u. Hirschbold-Wittner, 1941	150,37 ₅ ± 0,007							

Tab. 2. Ergebnisse beim Samarium.

einer anderen Untersuchung die ersten schwachen Massenspektren dieses Elementes erhielt, ließ sich visuell abschätzen, daß die Aston'schen¹⁹ Häufigkeitsangaben für die Isotope nicht stimmen konnten. Nach Aston (s. Tab. 3) müßten die Linien 184 und 186 praktisch gleich stark sein und die Linie 182 in bezug auf ihre Intensität etwa in der Mitte zwischen 186 und 183 liegen, während unsere alten Platten zeigten, daß 186 in bezug auf seine Häufigkeit etwa in der Mitte zwischen 184 und 182 liegen und der Sprung von 182 zu 183 viel größer sein muß, als Aston angab. Die schon erwähnte Tatsache, daß wir bei der Untersuchung

verschiedener Elemente Stifte aus Wolfram-Metall als Elektroden verwendet hatten, lieferte uns eine große Anzahl guter Massenspektren dieses Elementes und führte uns dazu, eine neue Präzisionsmessung der relativen Isotopenhäufigkeiten durchzuführen.

Die für die Messung des seltenen Isotops ¹⁸⁴W stark überbelichteten Aufnahmen der einfach geladenen Ionen (s. Abb. 3) zeigten zwei sehr schwache Linien bei den Massenzahlen 185 und 187. Wegen ihrer praktisch gleichen Intensität konnten sie nicht durch eine minimale Rhenium-Verunreinigung hervorgerufen sein, sondern mußten Hydride der beiden praktisch gleich häufigen Isotope ¹⁸⁴W und ¹⁸⁶W sein. Das Verhältnis der

¹⁹ F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 132, 49 [1931].

Intensitäten der Linien 185 und 187 zu der Intensität der Linie 184 wurde durch eine Auswertung abgeschätzt ähnlich derjenigen, die für die kleinen Verunreinigungen beim Neodym angewandt worden war. Mit Hilfe der bereits gemessenen Linienverhältnisse der Wolframisotope ergab sich daraus der Betrag der Hydridbildung zu etwa 2,8 %. Dafür sind die in Tab. 3 zusammengefaßten Ergebnisse bereits korrigiert. Diese Korrektion bedingte bei den einfach geladenen Ionen eine Senkung des Linienverhältnisses 184/186 um eine Einheit der dritten und eine Vergrößerung des

eine von Williams und Yuster²¹, die andere von Inghram²², die u. a. ebenfalls die Messung der relativen Häufigkeiten der Wolframisotope zum Gegenstand hatten. In beiden Arbeiten werden elektrometrisch die Ionenströme am Auffänger eines Nierschen Massenspektrometers gemessen, das bei beiden von praktisch den gleichen Abmessungen ist (60° Ablenkung und etwa 15 cm Krümmungsradius im Magnetfeld). Die Ionenerzeugung fand bei beiden in der konventionellen Weise durch Elektronenstoß in geeigneten gasförmigen Verbindungen statt, als welche in der ersten Arbeit $W(CO)_6$ und in der zweiten ein Gemisch von WF_6 und WO_4 verwendet wurde. Außer daß die Ionenströme im ersten Fall Punkt für Punkt, und zwar nur für W^+ -Ionen, gemessen und im zweiten Fall automatisch, und zwar für 7 verschiedene Ionengattungen, registriert wurden, scheint der Hauptunterschied beider Arbeiten darin zu sein, daß die Vorbeiführung des Massenspektrums am Auffänger bei Williams und Yuster bei konstantem Magnetfeld durch Veränderung der Beschleunigungsspannung geschah, während Inghram bei konstanter Beschleunigungsspannung die Stärke des Magnetfeldes variierte. Ferner geht aus der Arbeit von Inghram nicht klar hervor, ob bei der Messung des Wolframspektrums zur Behandlung der Elektronen ein Hilfsmagnetfeld von 300 Gauß bei der Ionenquelle Verwendung fand oder nicht.

Um diese Ergebnisse besser mit den unseren vergleichen zu können, wurden aus den Angaben beider Arbeiten die Linienverhältnisse zurückgerechnet und in Tab. 3 eingetragen. Wie man sieht, stimmen die Messungen von Williams und Yuster²¹ in sehr erfreulicher Weise mit den unsrigen überein. Eine Änderung der Ergiebigkeit der Ionenquelle, hervorgerufen durch die Änderung der Beschleunigungsspannung, wie sie z. B. Inghram befürchtet, scheint also bei den Messungen von Williams und Yuster nicht eingetreten zu sein. Dagegen zeigen die Ergebnisse von Inghram²² eine zwar kleine, aber systematisch mit der Massenzahl A gehende Diskrepanz mit unseren Werten und denen von Williams und Yuster. Dadurch wird natürlich auch die mittlere Massenzahl \bar{A} und das chemische Atomgewicht systematisch beeinflußt. Würde man die Inghram-schen Linienverhältnisse jeweils mit dem Korrektionsfaktor $(A_1/A_2)^{-2}$ multiplizieren, so käme

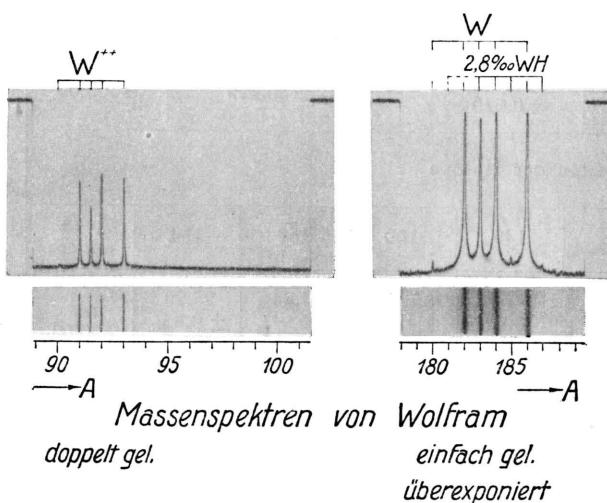


Abb. 3.

Linienverhältnisses 182/183 um 10 Einheiten der dritten Dezimale sowie Änderungen um 1 bis 3 Einheiten der zweiten Dezimale bei den daraus berechneten prozentualen Häufigkeiten. Die mittlere Massenzahl und das chemische Atomgewicht blieben auch in der letzten Dezimalstelle von dieser Korrektion unberührt. Auch hier stimmen wieder die bei den einfach und bei den doppelt geladenen Ionen mit zwei verschiedenen Eichelementen bestimmten Linienverhältnisse innerhalb der Meßfehler überein. Das mit Hilfe des $I \cdot t$ -Gesetzes, und zwar nur bei den einfach geladenen Ionen, bestimmte Linienverhältnis 183/180 ergab einen gut mit dem Dempster-schen²⁰ übereinstimmenden Wert.

Mehr als zwei Jahre nach Abschluß unserer Untersuchungen erschienen zwei Arbeiten, die

²⁰ A. J. Dempster, Physic. Rev. **52**, 1074 [1937].

²¹ D. Williams u. P. Yuster, Physic. Rev. **69**, 556 [1946].

²² M. G. Inghram, Physic. Rev. **70**, 653 [1946].

Linienverhältnisse und mittlere Massenzahl												
A_1/A_2	W ⁺ — Xe	<i>n</i>	W ⁺⁺ — Zn	<i>n</i>	Mittel	<i>n</i>	Williams u. Yuster	Inghram		Aston Dempster		
								beob.	korrig. (A_1/A_2) ⁻²			
184/186	1,081 ± 0,008	18	1,074 ± 0,007	15	1,077 ± 0,005	33	1,079	1,052	1,075	1,01		
186/182	1,086 ± 0,006	18	1,075 ± 0,008	15	1,081 ± 0,005	33	1,075	1,132	1,084	1,32		
182/183	1,843 ± 0,035	18	1,837 ± 0,030	15	1,840 ± 0,016	33	1,834	1,810	1,830	1,31		
183/180	90, ± 20,	10	—	—	90, ± 20,	10	106,8	116,7 ₅	113,0	100,		
\bar{A}		183,896		183,889		183,893 ± 0,003		183,891	183,921	183,895	183,963	
Prozentuale Häufigkeiten der Isotope												
Massenzahl				180	182	183	184	186				
Vorliegende Arbeit				0,16 ± 2,4%	26,35 ± 0,3%	14,32 ± 0,8%	30,68 ± 0,4%	28,49 ± 0,3%				
Williams u. Yuster, 1946				0,13	26,4 ₁	14,4 ₀	30,6 ₄	28,4 ₁				
Inghram, 1946; beobachtet				0,122	25,77	14,24	30,68	29,17				
Inghram; korrig. (A_1/A_2) ⁻²				± 0,002	± 0,3	± 0,2	± 0,3	± 0,3				
Aston, 1931; Dempster, 1937				0,13	26,31	14,38	30,66	28,52				
				~ 0,2	22,6	17,3	30,1	29,8				
Chemisches Atomgewicht												
Vorliegende Arbeit				massenspektrographisch mit $f = (+ 0,6)$				183,85 ₃ ± 0,01				
Williams u. Yuster, 1946								183,85 ₁				
Inghram, 1946; unkorrig.								183,88 ₁				
; korrig.								183,85 ₅				
Aston, 1931; Dempster, 1937								183,92				
Hönigschmid u. Menn, 1936				chemische Bestimmung				183,92 ₀ ± 0,014				

Tab. 3. Ergebnisse beim Wolfram.

jedes einzelne innerhalb der Meßfehler in Übereinstimmung mit unseren Werten und denen von Williams und Yuster (s. Tab. 3). Das bevorzugte Auftreten schwerer Ionen bei Inghram legt demnach den Verdacht nahe, daß bei ihm durch irgendwelche Ursachen (Hilfsmagnetfeld bei der Ionenquelle?) eine schwache Isotopen trennung stattgefunden hat, bevor die Ionen das analysierende Magnetfeld betreten.

Das mit Hilfe eines Packungsanteils⁹ von + 0,6 berechnete chemische Atomgewicht liegt fast 0,4% unter dem Wert von Hönigschmid und Menn²³, der einzigen neueren chemischen Bestimmung. Mit diesem jetzt gültigen Packungs-

anteil wurden auch die Atomgewichte aus den Messungen der amerikanischen Autoren^{21, 22} neu berechnet und in Tab. 3 eingetragen. Selbst der unkorrigierte Inghram'sche Wert ist noch um gut 2% kleiner als der chemische.

In diesem Zusammenhang scheint es interessant, erneut darauf hinzuweisen, daß bei dem chemisch homologen Element Molybdän eine gleich große, im gleichen Sinne liegende Diskrepanz zwischen den recht gut miteinander in Übereinstimmung stehenden massenspektrographischen Messungen und dem chemischen Wert besteht. Aus den

²³ O. Hönigschmid u. W. Menn, Z. anorg. allg. Chem. 229, 49 [1936].

drei modernen massenspektrographischen Messungen²⁴ ergibt sich mit einem Packungsanteil⁹ von — 6,43 im Mittel der Wert 95,91 für das chemische Atomgewicht von Molybdän, von dem die drei Einzelwerte um höchstens eine Einheit der zweiten Dezimalstelle abweichen; dagegen liefert die anscheinend sehr genaue chemische Bestimmung von

²⁴ G. E. Valley, Physic. Rev. **57**, 945 (abs. 22) [1940]; H. Lichtblau u. J. Mattauch, Z. Physik **117**, 502 [1941]; D. Williams u. P. Yuster, Physic. Rev. **69**, 556 [1946].

Hönigschmid und Wittmann²⁵ den um 4% höher liegenden Mittelwert 95,95, von dem die chemischen Einzelbestimmungen nur in Einheiten der dritten Dezimale abweichen. Möglicherweise ist also sowohl beim Wolfram wie beim Molybdän eine ähnliche geringfügige Fehlerquelle bei der chemischen Messung des Atomgewichts die Ursache der Diskrepanz.

²⁵ O. Höngschmid u. G. Wittmann, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 65 [1936].

Fehlermöglichkeiten bei massenspektrographischen Dublettmessungen II

Von HEINZ EWALD

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **3a**, 114—124 [1947]; eingegangen am 15. November 1947)

Kürzlich wurde gezeigt, daß bei Verwendung der Kanalstrahlröhre als Ionenquelle eine für die verschiedenen Ionensorten sehr ungleichartige Ausleuchtung des Spektrographenspaltes ernste Fehler bei der Bestimmung von Dublettabständen im Gefolge haben kann. Diese Fehler können durch Verkürzung des möglichst gut justierten Spaltes von 4 mm auf 0,2 mm genügend klein gemacht werden. Zugleich werden damit die bisherigen Schwierigkeiten, jederzeit Linien der theoretisch zu erwartenden Schärfe zu erhalten, behoben. Weiter wird aber an Hand von Aufnahmeergebnissen gezeigt, daß die Ionenstrahlen nach Durchtritt durch den Präzisionsspalt für die verschiedenen Ionensorten sehr verschiedene, enge Öffnungswinkel erfüllen. Damit nehmen die Fehler zweiter Ordnung — die Linienbreite ist in zweiter Näherung von dem Öffnungswinkel abhängig — für die verschiedenen Linien verschiedene Größe an. Diese Verbreiterungen sind im allgemeinen unsymmetrisch. Die daraus folgenden neuen Fehlermöglichkeiten bei Bestimmungen von Dublettabständen werden im einzelnen untersucht. Es wird abgeschätzt, daß der Öffnungswinkel der Strahlen in der Ablenkebene der Apparatur etwa die Größe 0,05° nicht übersteigen darf.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹ wurde gezeigt, daß die von der Kanalstrahlröhre gleichzeitig gelieferten Ionensorten den Präzisionsspalt des Massenspektrographen teilweise unvollkommen und sehr ungleichartig ausleuchteten. Dadurch können bei nicht exakter Senkrechtleistung des Spaltes zu den Feldlinien des elektrischen Ablenkfeldes für verschiedene Ionensorten verschiedenartige Linienverbreiterungen auftreten, die schon bei Spaltdejustierungen von nur 0,1° zu beträchtlichen Fehlern in der Bestimmung der Dublettabstände Anlaß geben können.

Dieses Ergebnis lieferte zugleich auch eine Erklärung für bisher nicht recht verständliche und scheinbar regellose Schwankungen der auf ver-

schiedenen Platten erhaltenen Linienbreiten, die das Arbeiten auch mit der Neukonstruktion des Mattauch-Herzogschen Apparates anfangs noch erschwert haben. Man muß dazu die Beobachtung berücksichtigen, daß die Ausleuchtungsverhältnisse des Spaltes wiederum von den Entladungsbedingungen in der Kanalstrahlröhre abhängen, also zeitlichen Änderungen unterworfen sind. Auf diese Weise können sich von Aufnahme zu Aufnahme unterschiedliche Linienbreiten ergeben, auch wenn in der Zwischenzeit nicht die geringsten Änderungen an der mechanischen Justierung des Apparates und anderen, die Linien schärfe beeinflussenden Bedingungen eingetreten sind.

Verkürzung des Spaltes

Nun konnte man aber auch nach Mitteln suchen, um jederzeit reproduzierbar Linien gleichblei-

¹ H. Ewald, Z. Naturforschg. **2a**, 384 [1947]; Berichtigung hierzu: Die Abb. 3 (S. 388) wurde versehentlich im Sinne des Uhrzeigers um 90° verdreht wiedergegeben.