

# Über die Häufigkeiten der Isotope des Zinns

Von HEINRICH HINTENBERGER, JOSEF MATTAAUCH und WALTER SEELMANN-EGGEBERT

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. 3a, 413—415 [1948]; eingegangen am 9. Juli 1948)

Das seltene Zinnisotop der Masse 115, das mit dem häufigsten Isotop des Nachbarelementes Indium isobar ist, bildet eine der wenigen Ausnahmen zur Isobarenregel, bei der trotz mehrfacher Versuche noch keine Aktivität eines der beiden Partner nachgewiesen werden konnte. Da nun Zinn in der Regel durch Indium verunreinigt ist, wurde der gelegentlich geäußerte Verdacht, daß das seltene Zinnisotop vielleicht durch eine Indium-Verunreinigung vorgetäuscht oder zumindest in seiner Häufigkeit gefälscht worden sein könnte, besonders geprüft.

Durch geeignete chemische Methoden von Indium gereinigtes Zinn ergab jedoch die gleiche Häufigkeit für die Massenzahl 115 wie gewöhnliches Zinn. Ferner konnte bei der Masse 113 das zweite seltene Indiumisotop nicht gefunden werden, obwohl es hätte bemerkten müssen.

Bei dieser Gelegenheit wurden die relativen Häufigkeiten der Zinnisotope erstmals elektrometrisch gemessen und folgende Werte gefunden:

Masse . . . . .	112	114	115	116	117	118	119	120	122	124
Prozentuale Häufigkeit	0,94	0,65	0,33	14,36	7,51	24,21	8,45	33,11	4,61	5,83
Wahrscheinl. Fehler in %: ± 2	± 5	± 6	± 0,3	± 0,5	± 0,3	± 0,5	± 0,3	± 1	± 0,9	

Diese Werte weichen beträchtlich von den photometrisch von Aston bestimmten Werten ab.

Aus den obigen Häufigkeiten ergibt sich die mittlere Massenzahl  $\bar{A} = 118,826 \pm 0,009$ , und mit einem Packungsanteil von  $-5,07 \pm 0,32$  das chemische Atomgewicht für Zinn zu  $118,73 \pm 0,01$ , das mit dem internationalen Wert [1947] 118,70 zu vergleichen ist. Für die nicht vorkommenden Isotope bei den Massenzahlen 110, 111, 113, 121, 123 und 125 ergab sich als obere Häufigkeitsgrenze 0,01%.

Die Isotopenzusammensetzung des Zinns wurde von Aston<sup>1</sup> in den Jahren 1921 bis 1931 mehrmals untersucht; von ihm wurden zwischen den Massen 112 und 124 elf verschiedene Zinnisotope angegeben und deren Häufigkeiten photometrisch gemessen<sup>2</sup>. Bainbridge und Jordan<sup>3</sup> haben 1936 gezeigt, daß die von Aston bei der Masse 121 gefundene Linie nicht vom Zinn herühren kann. Aston hat daraufhin seine Häufigkeitsangaben unter der Annahme einer 10-proz. Hydridbildung korrigiert<sup>4</sup>.

Zinn hat von allen Elementen die größte Zahl von Isotopen. Von diesen ist das seltene Isotop der Masse 115 isobar mit dem häufigsten Isotop des Nachbarelementes Indium. Das Paar  $^{115}\text{Sn}$ — $^{115}\text{In}$  bildet daher eine der wenigen Ausnahmen der Iso-

barenregel<sup>5</sup>, bei der bisher noch keine Aktivität des einen Partners festgestellt werden konnte<sup>6</sup>. Nach allgemeinen Häufigkeitsregeln sollte bei diesen Ausnahmen stets der Partner mit der höheren Ordnungszahl — also in diesem Fall  $^{115}\text{Sn}$  — aktiv sein<sup>7</sup>.

Nun sind Zinnvorkommen in der Regel von Indium-Beimengungen begleitet<sup>8</sup>; von V. M. Goldschmidt wurde daher dem einen von uns (J. M.) gegenüber der Verdacht geäußert, daß das seltene  $^{115}\text{Sn}$  im Massenspektrum des Zinns vielleicht durch eine Indium-Verunreinigung vorgetäuscht oder zumindest in seiner Häufigkeit gefälscht worden sein könnte. Wir haben daher die Isotopenhäufigkeiten von Zinnproben untersucht, die be-

<sup>1</sup> F. W. Aston, Philos. Mag. J. Sci. 42, 141 [1921]; 45, 939 [1923]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 115, 506 [1927].

<sup>2</sup> F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 130, 302 [1931].

<sup>3</sup> K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Physic. Rev. 50, 282 [1936].

<sup>4</sup> F. W. Aston, Nature [London] 137, 613 [1936].

<sup>5</sup> J. Mattauch, Z. Physik 91, 361 [1934]; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 19, 170 [1940].

<sup>6</sup> E. Zingg, Helv. physica Acta 13, 219 [1940]; L. J. Ruzinov u. J. N. Igelnitzky, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 49, 343 [1945].

<sup>7</sup> J. Mattauch, Naturwiss. 25, 738 [1937]; Z. techn. Physik 18, 525 [1937].

<sup>8</sup> Hartley u. Ramage, J. chem. Soc. [London] 71, 533 [1897]; M. W. Garrett, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 114, 289 [1927]; J. R. Green, Nature [London] 119, 893 [1927]; F. M. Brewer u. E. Baker, J. chem. Soc. [London] 1936, 1286, 1290; E. D. Eastman, Physic. Rev. 52, 1226 [1937].



	1	2	3	4	5
	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Mittel	Serie 4 (seltene Isotope)
120/118	1,359 ± 0,006	1,370 ± 0,004	1,378 ± 0,007	1,368 ± 0,004	—
118/116	1,674 ± 0,009	1,689 ± 0,004	1,693 ± 0,008	1,685 ± 0,005	—
116/119	1,691 ± 0,006	1,691 ± 0,007	1,725 ± 0,015	1,699 ± 0,007	—
119/117	1,124 ± 0,005	1,131 ± 0,006	1,116 ± 0,005	1,125 ± 0,004	—
117/124	1,310 ± 0,012	1,269 ± 0,013	1,293 ± 0,018	1,288 ± 0,009	—
124/122	1,251 ± 0,011	1,271 ± 0,014	1,274 ± 0,020	1,266 ± 0,008	—
122/112	4,85 ± 0,08	4,84 ± 0,03	5,01 ± 0,07	4,90 ± 0,04	4,94 ± 0,04
112/114	1,38 ± 0,09	1,44 ± 0,03	1,43 ± 0,03	1,42 ± 0,02	1,44 ± 0,07
114/115	1,75 ± 0,24	1,65 ± 0,05	1,84 ± 0,08	1,73 ± 0,04	1,99 ± 0,15

Tab. 1. Häufigkeitsverhältnisse der Zinnisotope. Serie 1: „gewöhnliches“ Zinn; Serie 2 und 3: „indiumfreies“ Zinn; Serie 4: Häufigkeitsverhältnisse der seltenen Isotope bei vergrößerten Ausschlägen.

sonders von Indium gereinigt wurden, und mit „normalem“ Zinn verglichen. Durch den im folgenden beschriebenen chemischen Reinigungsprozeß wäre evtl. anwesendes Indium um mehrere Zehnerpotenzen abgereichert worden.

Zur Gewinnung besonders indiumfreien Zinns wurde  $\text{SnCl}_4$  p.A. fraktioniert destilliert, und zwar in einer etwa 1 m langen Kolonne. Es wurden zwei getrennte Destillationen durchgeführt. Von der ersten Destillation wurde das zuerst übergegangene  $\text{SnCl}_4$  (etwa 20% der Ausgangsmenge) erneut fraktioniert. Auch von der zweiten Fraktion wurden wiederum nur die zuerst übergegangenen 20% weiterverarbeitet.

Hierdurch trat eine starke Abreicherung des Indiums ein, da  $\text{InCl}_3$  einen um viele hundert Grad höheren Siedepunkt besitzt als  $\text{SnCl}_4$ .

Das zuerst übergegangene  $\text{SnCl}_4$  der zweiten Destillation wurde in 25-proz. Salzsäure aufgefangen und das Zinn mit  $\text{CsCl}$  als  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  gefällt, abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen.

Hierdurch wurde das Indium nochmals abgereichert, da es unter diesen Bedingungen, im Gegensatz zum Zinn, sehr leicht löslich ist.

Der Niederschlag wurde nun in Wasser gelöst und das Zinn mit Ammoniak gefällt und durch Glühen in das Oxyd übergeführt. Das  $\text{SnO}_2$  wurde mit KCN geschmolzen, um Zinn in metallischer Form zu erhalten. Der Regulus wurde in wenig HCl gelöst, die Lösung eingedampft und das Zinn als  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  für die massenspektrometrische Untersuchung bereitgestellt.

Die Isotopenhäufigkeiten wurden mit einem Massenspektrometer vom Nierschen Typ auf elektrischem Wege gemessen. Die Ionen sind dabei aus  $\text{SnCl}_2$ , das aus einem elektrisch geheizten Nickelöfchen verdampft wurde, durch Elektronenstoß erzeugt worden. Die Massenspektren wurden bei konstanter Beschleunigungsspannung durch Veränderung des Magnetfeldes aufgenommen und die Galvanometerausschläge photographisch registriert. Der Hilfsmagnet der Ionquelle wurde

zwar bei Vorversuchen und bei der Suche nach evtl. noch vorhandenen, unbekannten seltenen Isotopen, niemals aber bei den Messungen selbst verwendet. Um ein leichtes Ansteigen oder Absinken der Intensität im Lauf der Zeit, das nicht immer ganz zu beseitigen war, aus den Meßergebnissen auszuschalten, wurden die Massenspektren stets abwechselnd in der Reihenfolge steigender und fallender Massenzahlen aufgenommen und nur paarweise ausgewertet. Aus  $2 \times 5$  Aufnahmen ergaben sich für „normales“ Zinn die in Spalte 1 der Tab. 1 angeführten Häufigkeitsverhältnisse, während in Spalte 2 die Häufigkeiten angeführt sind, die sich aus  $2 \times 7$   $\text{Sn}^+$ -Spektren ergeben haben, die mit Zinn aufgenommen worden sind, das besonders von Indium gereinigt worden war. Man sieht aus den beiden Zahlenreihen, daß die Reinigung von Indium offensichtlich auf die Häufigkeit des seltenen Isotops der Masse 115 keinen Einfluß hatte. Da die Reinigung den Indiumgehalt größtenteilsmäßig hätte verringern müssen, ist damit die Möglichkeit, dieses Isotop einer Indium-Verunreinigung zuzuschreiben, ausgeschlossen.

Ein anderer, davon unabhängiger Beweis hierfür ergibt sich auch daraus, daß das andere Indiumisotop der Masse 113, das mit einer Häufigkeit von 5% im Indium enthalten ist, im Massenspektrum nicht gefunden werden konnte, obwohl es hätte bemerkt werden müssen. Die größten Ausschläge, die bei der Masse 115 registriert wurden, betrugen 40 Skalenteile, entsprechend einem Strom von ungefähr  $4 \cdot 10^{-13}$  Amp. Bei der Masse 113 war kein Ausschlag feststellbar. Es hätte aber mit Sicherheit ein 40-mal kleinerer, mit größter Wahrscheinlichkeit auch noch ein 100-mal kleinerer Ausschlag als bei der Masse 115 festgestellt werden können.

Unsere Häufigkeitsverhältnisse zeigen gegenüber den von Aston angegebenen beträchtliche Abweichungen. Es wurde daher noch eine weitere Meßreihe mit gereinigtem Zinn aufgenommen, deren Ergebnisse in Spalte 3 der Tab. 1 eingetragen sind. Spalte 4 zeigt die Mittelwerte für die Häufigkeitsverhältnisse, die sich aus allen Messungen der drei Serien ergeben. Da die Ausschläge bei den drei seltenen Isotopen mit den Massen 112, 114

und 115 verhältnismäßig klein und daher nicht besonders genau zu messen waren, wurden die Häufigkeiten dieser Isotope mit wesentlich größeren Ausschlägen gesondert bestimmt. Das Ergebnis zeigt Spalte 5 der Tab. 1. Da die Linien 122 und 112 auf den entgegengesetzten Enden des Massenspektrums liegen, wurde hierbei dieses Verhältnis nicht direkt bestimmt, sondern das Isotop 112 mit dem Isotop 117 verglichen ( $H_{112} : H_{117} = 1 : 12,4 \pm 0,2$ ) und daraus mit den Werten der Spalte 4 für die Verhältnisse 117/124 und 124/122 das Verhältnis 122/112 bestimmt.

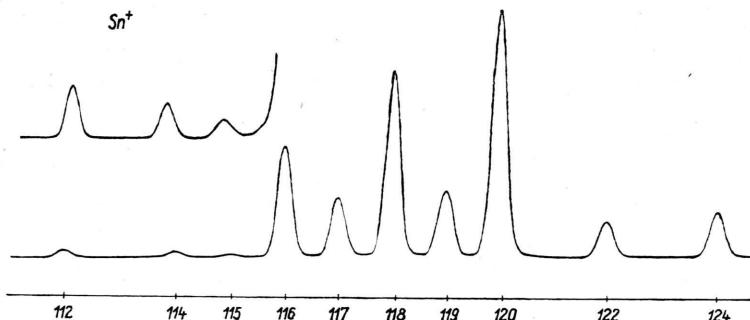


Abb. 1. Massenspektrum des Zinns. In der Nebenfigur die seltenen Isotope 112, 114 und 115 bei siebenfacher Intensität.

und 115 verhältnismäßig klein und daher nicht besonders genau zu messen waren, wurden die Häufigkeiten dieser Isotope mit wesentlich größeren Ausschlägen gesondert bestimmt. Das Ergebnis zeigt Spalte 5 der Tab. 1. Da die Linien 122 und 112 auf den entgegengesetzten Enden des Massenspektrums liegen, wurde hierbei dieses Verhältnis nicht direkt bestimmt, sondern das Isotop 112 mit dem Isotop 117 verglichen ( $H_{112} : H_{117} = 1 : 12,4 \pm 0,2$ ) und daraus mit den Werten der Spalte 4 für die Verhältnisse 117/124 und 124/122 das Verhältnis 122/112 bestimmt.

Im Endergebnis wurden zur Berechnung der prozentualen Häufigkeiten für die Linienvorhältnisse die Mittelwerte aus allen Messungen genommen, mit Ausnahme der drei letzten Verhältnisse für die seltenen Isotope, für die die gesondert bestimmten Werte der Spalte 4 eingesetzt wurden.

Aus unseren Häufigkeiten berechnet sich die mittlere Massenzahl  $\bar{A} = 118,826 \pm 0,009$ , und daraus ergibt sich mit einem Packungsanteil von  $-5,07 \pm 0,32\%$  und einem Umrechnungsfaktor zwischen physikalischem und chemischem Atom-

Massenzahl	Prozentuale Häufigkeiten			
	nach Aston gemessene Werte	nach Aston korrigierte Werte	nach vorlieg. Arbeit Häufig- keiten	mittlerer Fehler
112	1,07	1,1	0,94	± 0,01
114	0,74	0,8	0,65	± 0,03
115	0,44	0,4	0,33	± 0,02
116	14,19	15,5	14,36	± 0,06
117	9,81	9,1	7,51	± 0,04
118	21,48	22,5	24,21	± 0,06
119	11,02	9,8	8,45	± 0,04
120	27,04	28,5	33,11	± 0,10
121	2,96	Bainbridge und Jordan ausgeschlossen	< 0,01	
122	5,03		4,61	± 0,05
124	6,19	6,8	5,83	± 0,05

Tab. 2. Prozentuale Häufigkeiten der Isotope des Zinns.

Bei den Massen 110, 111, 113, 121, 123 und 125 sind keine Linien gefunden worden. Zinnisotope mit diesen Massenzahlen können höchstens mit einer kleineren Häufigkeit als 0,01 % vorhanden sein.

<sup>11</sup> G. P. Baxter u. H. W. Starkweather, J. Amer. chem. Soc. **42**, 905 [1920].

<sup>12</sup> B. Brauner u. H. Krepelka, J. Amer. chem. Soc. **42**, 917 [1920].

<sup>13</sup> H. Krepelka, J. Amer. chem. Soc. **42**, 925 [1920].

\* S. Flügge u. J. Mattauch, Physik. Z. **44**, 181 [1943].

<sup>10</sup> H. G. Thode, Report No. MC-57, Nat. Res. Council. McMaster Univ., Hamilton, Ontario. Apr. 29 [1944].