

Die natürliche Häufigkeit von ^{13}C und ^{18}O und die Isotopenverschiebung im Lösungsgleichgewicht Blausäure/Eisessig

Von Erwin Willy Becker und W. Vogell

Physikalisches Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. 5a, 174—175 [1950]; eingeg. am 26. Jan. 1950)

1. Im neuen Isotopenbericht von Mattauch und Flammersfeld¹ ist die natürliche Häufigkeit des ^{13}C mit 1,1% nur auf 2 Stellen genau angegeben. Wenn auch bei den Kohlenstoffisotopen geringe Schwankungen des natürlichen Mischungsverhältnisses erwartet werden können, erscheint uns die Angabe einer weiteren Dezimale durchaus gerechtfertigt zu sein. Da uns im Rahmen anderer Arbeiten (s. u.) ein genauerer Wert interessierte, haben wir mit unserem Massenspektrometer² das

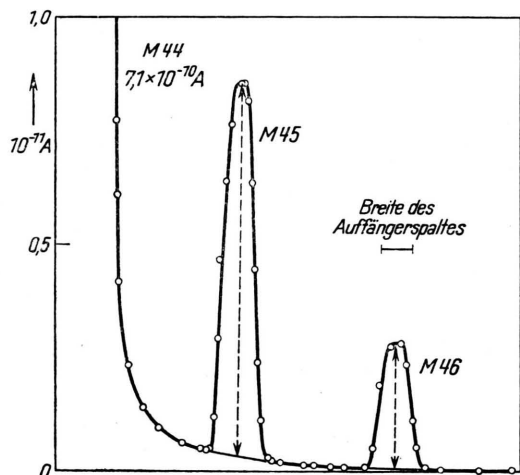


Abb. 1. Spektrogramm der Massen 45 und 46 des Kohlendioxyds. Als Peakhöhen wurden bei der Auswertung die Längen der gestrichelt eingezeichneten Pfeile verwendet. Als Ordinate ist der Auffängerstrom des Massenspektrometers angegeben. Breite des Ionenquellen-Spaltes = 0,3 mm. Auffänger-Spalt = 1,0 mm.

Mischungsverhältnis neu bestimmt. Als Meßgas wurde hochgereinigtes CO_2 verwendet, das aus Blausäure auf dem Umweg über CO hergestellt worden war. Dabei ergab sich eine einfache Gelegenheit, auch die natürliche Häufigkeit des ^{18}O neu zu messen. Da für die Genauigkeit der Bestimmung seltener Isotope, wie ^{13}C und ^{18}O , das Auflösungsvermögen des Spektrometers entscheidend ist, gibt Abb. 1 ein Spektrogramm der entsprechenden Massen wieder. Als Mittelwerte aus je 14 Einzelmessungen fanden wir die Auffängerstromverhältnisse:

$$V_{44}^{45} = 0,01216_{\pm 0,00002}; V_{46}^{45} = 2,393 \pm 0,011.$$

Unter Annahme einer Häufigkeit¹ von 0,078% für das Molekül $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ und unter Berücksichtigung der

¹ J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Sonderheft der Z. Naturforschg., Tübingen 1949.

² E. W. Becker, E. Dörnenburg u. W. Walcher, Z. angew. Physik, erscheint demnächst.

Massen-paar	Auffängerstrom-Verhältnisse	
	HCN, Rest	HCN, übergetrieben (normal, s. o.)
45/44	$0,01228_{\pm 0,00004}$	$0,01216_{\pm 0,00002}$
45/46	$2,969 \pm 0,009$	$2,939 \pm 0,011$

Tab. 1. Die Auffängerstrom-Verhältnisse der Massenpaare 45/44 und 45/46 des Kohlendioxyds, das einmal aus der im Eisessig verbliebenen und einmal aus der mit dem Luftstrom übergetriebenen Blausäure entwickelt wurde.

übrigen äußerst seltenen CO_2 -Moleküle (sie modifizieren die ^{13}C -Häufigkeit insgesamt um 0,005%, die ^{18}O -Häufigkeit um 0,002%) berechnet man daraus:

$$^{13}\text{C} = (1,12_{\pm 0,005})\% ; ^{18}\text{O} = (0,205_{\pm 0,003})\%.$$

Dabei wurde der mittlere quadratische Fehler verdoppelt, um eventuelle systematische Fehler mit einzuschließen.

Der Wert für ^{18}O stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der Angabe von Mattauch und Flammersfeld¹ überein (0,203%). Für das Verhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ liegt ein neuer Wert von Nier vor³, aus dem sich für die Häufigkeit des ^{13}C 1,12% ergibt, ebenfalls in Übereinstimmung mit unserem Wert.

2. Die Anreicherung des ^{13}C wird in größerem Maßstab nach dem Verfahren von Urey und Mitarbb.⁴ durchgeführt, wobei gewöhnlich das Austauschgleichgewicht $\text{HCN}_{\text{gasf.}}/\text{NaCN}_{\text{gelöst (aqua)}}$ Anwendung findet. Dabei stört die starke Polymerisation der Blausäure, die durch bisher bekannte Stabilisatoren nur ungenügend zurückgedrängt werden kann. Wir haben daher die Isotopenverschiebung in dem Gleichgewicht $\text{HCN}_{\text{gasf.}}/\text{HCN}_{\text{gelöst (CH}_3\text{COOH)}}$ untersucht, das durch keine Polymerisationserscheinungen beeinträchtigt wird⁵. Dazu wurde die Blausäurekonzentration einer 20-proz. HCN/Eisessig-Lösung durch einen feinverteilten Luftstrom um den Faktor $3 \cdot 10^{-4}$ vermindert. Aus der übergetriebenen wie der im Eisessig verbliebenen Blausäure wurde CO_2 hergestellt, an dem die Auffängerstrom-Verhältnisse V_{44}^{45} und V_{46}^{45} mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnten. Das Ergebnis zeigt Tab. 1.

Bei der Auswertung ist einmal zu berücksichtigen, daß die Masse 45 zu etwa 7% durch das bei dem Versuch in seiner Häufigkeit praktisch nicht verschobene Molekül $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ belegt ist (s. o.). Weiter liefern die im Eisessig immer enthaltenen Ameisensäurespuren bei der Herstellung des Meßgases aus der HCN-Lösung einen Beitrag an normalem CO_2 . Er konnte rechnerisch eliminiert werden, da auf Grund von Blindversuchen bekannt war, daß von den aus der Restlösung insgesamt entwickelten 1,9 cm³ CO_2 0,55 cm³ aus den Verunreinigungen des Eisessigs stammten. Beide Korrekturen zusammen modifizieren die ^{13}C -Anreicherung in der Restprobe um

³ A. O. Nier, Rev. Sci. Inst. 18, 398 [1947].

⁴ C. A. Hutchinson, D. W. Stewart u. H. C. Urey, J. chem. Physics 8, 532 [1940].

⁵ V. K. Kriebel u. R. Smellie jr., J. Amer. chem. Soc. 67, 690 [1945].



etwa 30%. Nach Anwendung der Rayleighschen Formel findet man dann für den Verteilungskoeffizienten

$$K = \frac{[\text{H}^{13}\text{CN}]_{\text{gelöst}} [\text{H}^{12}\text{CN}]_{\text{gasf.}}}{[\text{H}^{12}\text{CN}]_{\text{gelöst}} [\text{H}^{13}\text{CN}]_{\text{gasf.}}}$$

$$K = 1,0020 \pm 0,0006 \quad K = 1,0018 \pm 0,0006$$

(berechnet aus $M45/M46$), (berechnet aus $M45/M44$).

Die beiden durch Anschluß an die Massen 44 bzw. 46 gewonnenen K -Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein. Als Mittelwert ergibt sich

$$K_{20^\circ\text{C}} = 1,0019 \pm 0,0006.$$

Das ^{13}C ist also um $\approx 0,2\%$ in der flüssigen Phase angereichert. Man entnimmt daraus, daß die im Eisessig gelöste Blausäure nur schwach dissoziiert sein kann⁶. Das untersuchte System soll noch bezüglich seiner Verwendbarkeit zur Isotopentrennung im Gegenstromverfahren erprobt werden.

⁶ L. Waldmann, Naturwiss. 31, 205 [1943].

Bemerkung zum Einfluß der Raumladung auf die Phasenfokussierung von Elektronenstrahlen und zur gleichnamigen Arbeit von J. Labus¹

Von F. Borgnis

Eidg. Technische Hochschule Zürich

(Z. Naturforsch. 5a, 175 [1950]; eingeg. am 12. Dez. 1949)

In der genannten Untersuchung wird einleitend auf eine vorangegangene Arbeit von F. Borgnis und E. Ledinegg² Bezug genommen, in der das Problem unter der vereinfachenden Annahme behandelt ist, daß der Wert der elektrischen Feldstärke E_0 unmittelbar hinter der Steuerlinse zeitlich konstant und gleich Null sei. Diese Annahme wurde außer in der Arbeit selbst auch an anderer Stelle nochmals ausführlicher beleuchtet³. Da jene Bemerkungen aber, wie anzunehmen ist, heute schwer zugänglich sein dürften, sei die von Hrn. Labus geübte Kritik an der Voraussetzung $E_0 = 0$ zum Anlaß genommen, um nochmals mit einigen Worten auf das Problem des Raumladungseinflusses zurückzukommen.

Bei einer unendlich ausgedehnten Elektronenströmung zwischen zwei auf gleichem Potential gehaltenen Elektroden A und B stellt sich wegen der negativen Raumladung zwischen den Elektroden und der Bedingung

$$\int_A^B E \, ds = 0 \text{ notwendigerweise eine Gegenfeldstärke } E_0$$

an der als Kathode dienenden Ebene ein. In der erwähnten Betrachtung² tritt diese Größe E_0 als Integrationskonstante auf, die durch die äußeren Bedingungen am Laufräum bestimmt ist. Die Größe E_0 war in unserer Untersuchung gleich Null gesetzt worden, weil sich die Rechnung dadurch wesentlich vereinfacht und zunächst einmal ein einfacherer Fall theoretisch untersucht werden sollte. Es bereitet, wie dies in der Arbeit erwähnt wurde, keine prinzipiellen Schwierigkeiten, Rechnungen der gleichen Art unter der erweiterten Voraussetzung $E_0 \neq 0$

durchzuführen, wobei sich aber der Rechenaufwand bedeutend erhöht; Hr. Labus hat sich diese Mühe in seiner Untersuchung gemacht und eine Reihe interessanter Ergebnisse für den allgemeinen Fall $E \neq 0$ erhalten.

Die Annahme $E_0 = 0$ bedeutet, daß beim ebenen Problem zwischen den Elektroden eine solche Spannung zusätzlich angelegt wird, daß die Gegenfeldstärke an der Kathode gerade verschwindet. Dies ist gleichbedeutend mit einer Nachbeschleunigung der geschwindigkeitsmodulierten Elektronen, die sich, wie die Ergebnisse von Hrn. Labus erkennen lassen, ungünstig auf den Wirkungsgrad auswirkt. Oberhalb einer kritischen Stromdichte kommt es, wie wir fanden, bei einer Nachbeschleunigung gar nicht mehr zu einer gegenseitigen Einholung der Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten². Insofern man das Augenmerk vornehmlich auf die praktische Verwendung solcher Anordnungen zur Schwingungserzeugung richtet, ist die Annahme $E_0 = 0$ bei einer ebenen Elektronenströmung eine recht spezielle rechnerische Vereinfachung; unsere Ergebnisse beanspruchen auch nur für diesen Fall Gültigkeit. Unter allgemeinen Bedingungen für E_0 , wie sie Hr. Labus voraussetzt, erhält man erwartungsgemäß allgemeinere Resultate.

Gerade bei praktischen Anordnungen sind aber die elektrostatischen Verhältnisse häufig sehr verschieden von einer „ebenen“ Anordnung, weil (für kreisförmigen Strahlquerschnitt z. B.) der Fall $R/d < 1$ oder sogar $R/d \ll 1$ vorliegt (R = Strahlradius, d = Elektrodenabstand). Dies zeigt eine Betrachtung, die zu diesem Zweck angestellt wurde⁴. Für die elektrostatische Feldstärke längs der Achse eines kreisförmigen Elektronenstrahls zwischen zwei ebenen Elektroden auf gleichem Potential findet man, daß bei Werten $R/d \geq 1$ das Gegenfeld E_0 an der Kathode praktisch den Wert hat, der dem ebenen, unendlich ausgedehnten Problem entspricht. Mit abnehmendem Strahlquerschnitt, d. h. $R/d < 1$, sinkt E_0 aber stetig gegen Null. Zudem treten außerhalb der Achse, wenn man auf den Strahlrand zugeht, mehr und mehr radiale Feldstärken auf. Man kann also sagen, daß für „breite“ Elektronenströmungen ($R/d \geq 1$) eine theoretische Behandlung als ebenes Problem richtige Voraussagen liefern wird. Für relativ „schmale“ Strahlen aber entfernt sich eine Idealisierung als ebenes Problem von den tatsächlichen Verhältnissen in dem Maße, wie das Verhältnis R/d abnimmt.

Bei nicht zu großem relativem Strahldurchmesser einer Elektronenströmung wird daher generell eine abträgliche Wirkung der Raumladungskräfte weit weniger in Erscheinung treten, als die Ergebnisse theoretischer Betrachtungen für eine unendlich ausgedehnte Strömung etwa befürchten lassen. Insbesondere wird hier auch die Gegenfeldstärke E_0 an der Kathode mehr oder weniger von dem Wert abweichen, den das ebene Problem liefert. Nachteilige Raumladungseinflüsse werden sich (abgesehen von der Strahlaufspreizung) besonders bei Anordnungen mit schmalen Strahlquerschnitt kaum störend bemerkbar machen, solange nicht mit extrem hohen Stromdichten im Strahl gearbeitet wird.

¹ J. Labus, Z. Naturforsch. 3a, 52 [1948].

² F. Borgnis u. E. Ledinegg, Ann. Physik (V) 43, 296 [1943].

³ F. Borgnis, Bericht der Arbeitskreistagung Röhren (Breslau 1944) S. 223–230.

⁴ F. Borgnis, Ann. Physik (V) 43, 616 [1943].