

S_F -Funktionen aufweisen, die φ -Funktionen sollten dort glatter sein. In jedem einzelnen Schritt des Näherungsverfahrens sieht dies aber anders aus: Zwar ist $\varphi_{N+2} = 0$, und τ_{N+2} verhält sich, wie eben beschrieben; aber die niedrigeren τ -Funktionen τ_N , τ_{N-2} usw. weisen keine logarithmische Singularität mehr auf, während die φ_N , φ_{N-2} usw. sie besitzen. Dieses Paradoxon klärt sich durch die Feststellung auf, daß es bei einem niedrigen Wert von N ohne Verlust an Genauigkeit zulässig wäre, die logarithmische Spitze von S_F etwas abzurunden (um so weniger, je höher N ist), so daß dann weder die τ - noch die φ -Funktionen die logarithmische Singularität zeigen, die erst mit wachsenden N -Werten allmählich in Erscheinung träte.

Die in diesem Abschnitt angestellten Überlegungen geben übrigens nachträglich die Berechtigung dafür, daß bei der Ableitung der Vertauschungsfunktion in Gl. (28) die variable Masse $\kappa(s)$ einfach durch eine konstante Masse κ ersetzt wurde. Es kommt für die Konvergenz des Verfahrens ja nur darauf an, daß für hinreichend hohe Impulse p die in (35) auftretende Funktion $S_F(p)$ durch den Vakuum Erwartungswert von $T\psi_\alpha(p)\psi_\beta^+(p)$ gegeben ist, bzw. daß das Verhalten von $S_F(x)$ in der Nähe von $x=0$ mit dem entsprechenden Vakuum erwar-

tungswert übereinstimmt. Das Verhalten von S_F bei kleinen p - bzw. großen x -Werten kann nur für die Schnelligkeit der Konvergenz des Verfahrens von Bedeutung sein, nicht aber für die Konvergenz selbst.

Schließlich sei noch einmal darauf hingewiesen, daß es in einer Theorie vom Typus (1) keine Elementarteilchen ohne Wechselwirkung gibt, daß die Gl. (1) vielmehr nicht nur die Massen, sondern auch die Wechselwirkung der Elementarteilchen vollständig festlegt. Eine Berechnung der Wechselwirkung soll hier nicht mehr vorgenommen werden. Qualitativ kann man aber auch ohne Rechnung vermuten, daß z. B. der größte Beitrag zu den Kräften zwischen den Spinorteilchen der Masse $7,45/l$ von den leichtesten Bose-Teilchen herrühren wird. Die Reichweite der Kräfte zwischen den Spinorteilchen dürfte also unmittelbar durch den tiefsten diskreten Eigenwert von Gl. (62) bestimmt sein. Andererseits werden die Kräfte zwischen den Bose-Teilchen jedenfalls zum Teil durch die Spinorteilchen geliefert, und diese Kräfte haben eine Reichweite von der Größenordnung $l/7,5$. Auch die Zahlkonstanten, die den Werten $g^2/\hbar c$ der Mesonentheorie bzw. $e^2/\hbar c$ der Elektronentheorie entsprechen, sollten sich aus Gl. (1) im Prinzip streng berechnen lassen.

Eine massenspektrographische Neubestimmung der Massen von ^1H , ^2D , ^4He , ^{12}C und ^{14}N

Von J. MATTAUCH und R. BIERI *

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Otto Hahn zum 75. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforschg. 9a, 303—323 [1954]; eingegangen am 12. Februar 1954)

Nach der massenspektrographischen Dublettmethode werden die Massen von ^1H , ^2D , ^4He , ^{12}C und ^{14}N mit einer Genauigkeit von 0,3 bis 0,5 ppm (Teilen in einer Million) ermittelt. Bei der Herstellung und Ausmessung der Aufnahmen wurden die Versuchsbedingungen weitgehend variiert, so daß man hoffen konnte, möglichst viele Ursachen systematischer Fehler zu erfassen. Die Auswertung erfolgte soweit als möglich voraussetzungslos nach einer früher beschriebenen Methode mit Hilfe von Dispersionslinien bekannter Masse auf der gleichen Aufnahme. Dabei wurde eine Abhängigkeit des Dispersionskoeffizienten von der magnetischen Feldstärke festgestellt, die bei älteren Dublettmessungen systematische Fehler verursacht hatte. Aus den sehr gut miteinander verträglichen Messungen einer Gruppe von 7 voneinander unabhängigen Dubletts ergaben sich nach dem Gaußschen Ausgleichsverfahren für die 4 durch sie überbestimmten Massenüberschüsse folgende Werte, ausgedrückt in (mME $\pm \mu$ ME): ($^1\text{H}-1$) = (8,145.9 \pm 0,5), ($^2\text{D}-2$) = (14,744.4 \pm 0,9), ($^4\text{He}-4$) = (3,879.7 \pm 1,6), ($^{12}\text{C}-12$) = (3,823.1 \pm 3,3). Durch ein weiteres Dublett wurde der Massenüberschuß ($^{14}\text{N}-14$) = (7,515.0 \pm 4,9) gefunden. Messungen, die auch diesen Wert kontrollieren sollten, zeigten eine Verfälschung durch eine bisher unaufgeklärte Fehlerursache. Aus den hier gefundenen Massenüberschüssen und unter Hinzunahme der Bindungsenergie des Deuterons werden die Masse des Neutrons, die Bindungsenergien der Kerne ^4He , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O sowie andere Daten von kernphysikalischem Interesse berechnet.

* Die vorliegende Arbeit enthält wesentliche Bestandteile der Dissertation von R. Bieri (D 77).



Die massenspektrographische Präzisionsmessung von Nukleidengewichten M , oder besser gesagt, der Massenüberschüsse ($M-A$) über die ganze Massenzahl A (im folgenden auch kurz als „Massen“ bezeichnet), geschieht heute ausschließlich nach der sog. Dublettmethode, die von Aston¹ eingeführt wurde. Bei dieser wird der Abstand zweier „Linien“, die bei der gleichen Massenzahl liegen (Dublett), gemessen und in $m\text{ME} = \frac{1}{16} {}^{16}\text{O}$ ausgewertet. Ist die eine der beiden Linien, die Bezugslinie, der Masse nach bekannt, so ergibt die Massendifferenz des Dubletts sofort die Masse, die der zweiten ihrer Masse nach unbekannten Linie entspricht. Als bequeme Bezugslinien bieten sich bei fast allen Massenzahlen die Linien von ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{D}$, ${}^{12}\text{C}$ und ihrer Verbindungen dar. Die Massen dieser drei Nukleide spielen daher in der Massenspektrographie als Substandards eine ähnliche Rolle wie etwa die Atomgewichte der Elemente Chlor und Silber bei der chemischen Atomgewichtsbestimmung. Nicht minder wichtig ist die Masse von ${}^4\text{He}$; denn mit ihr sind nun auch die Massen der wichtigsten bei Kernreaktionen auftretenden Geschoß- und Trümmer-Teilchen, nämlich von p , d und α bekannt, was wiederum bei der Bestimmung von Nukleidengewichten aus Reaktionsenergien (sog. Q -Werten) von grundlegender Wichtigkeit ist. Neben den bereits erwähnten Massen spielt diejenige von ${}^{14}\text{N}$ eine mehr untergeordnete Rolle; wir werden sie aber ebenfalls zur Dispersionsbestimmung, d. h. zur Auswertung der gemessenen Dublettabstände in $m\text{ME}$, heranziehen.

§ 1. Diskussion der bisherigen Messungen

Die ersten Präzisionsmessungen dieser Massen wurden 1936/38 in rascher Folge von Aston², von Bainbridge und Jordan³ sowie von Mattauch und Bönisch⁴ durchgeführt und zwar mit Hilfe der drei Aston'schen Grunddubletts (${}^1\text{H}_2-{}^2\text{D}$), (${}^2\text{D}_3-{}^{1/2}{}^{12}\text{C}$), (${}^{12}\text{C}{}^1\text{H}_4-{}^{16}\text{O}$), die zusammen erst die Massen der drei Substandards ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{D}$, ${}^{12}\text{C}$ ergeben, sowie des Dubletts (${}^{12}\text{C}{}^1\text{H}_2-{}^{14}\text{N}$), das dann die

Masse von ${}^{14}\text{N}$ liefert. Dabei zeigte sich eine bemerkenswerte Diskrepanz von etwa 1,2%, um die der Aston'sche Wert von (${}^{12}\text{C}{}^1\text{H}_4-{}^{16}\text{O}$) tiefer lag als die Werte der anderen Autoren; bei der Massendifferenz (${}^{12}\text{C}{}^1\text{H}_2-{}^{14}\text{N}$) schien wiederum der Bainbridge-Jordansche Wert um etwa 1,2% nach oben herauszufallen. Messungen dieser beiden Dubletts von Asada und Mitarbb.⁵ und von Jordan⁶ bestätigten 1939/40 die Werte von Mattauch und Bönisch⁴. Bainbridge⁷ sichtete später dieses Material kritisch und bildete gewichtete Mittelwerte aus den eben erwähnten Messungen, unter Weglassung sämtlicher Werte von Aston und seines eigenen beim Dublett bei $A=14$, die wegen ihrer hohen Fehlerangaben ohnehin kaum zu den Mittelwerten beigetragen hätten. Die daraus von ihm berechneten Massen von ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{D}$, ${}^{12}\text{C}$ und ${}^{14}\text{N}$, die in der 1. Zeile von Tab. 1 wiedergegeben sind, wurden auch anderweitig viel verwendet. Für die massenspektrographische Bestimmung von ${}^4\text{He}$ standen Bainbridge für seinen Bericht nur zwei Meßwerte des Dubletts (${}^2\text{D}_2-{}^4\text{He}$) von Aston² und von ihm selbst³ zur Verfügung, sowie sein mit recht hohem Fehler angegebener Wert⁸ des schwer zu erhaltenden Dubletts (${}^4\text{He}_2-{}^{1/2}{}^{16}\text{O}$). Dieser Massenwert von ${}^4\text{He}$, der in Tab. 1 aufgenommen wurde, fiel daher recht ungenau aus, und Bainbridge versuchte in seinem Bericht, ihn durch Heranziehung von Q -Werten zu verbessern, worauf wir aber hier nicht einzugehen brauchen.

Erst etwa 14 Jahre nach diesen Messungen setzten 1951 neue Präzisionsbestimmungen dieser Massen ein und zwar gleichzeitig an verschiedenen Stellen und nach verschiedenen Methoden. Ewald⁹ arbeitete mit einem Mattauch-Herzogschen Apparat und folgte der klassischen Methode, indem er zur Bestimmung von ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{D}$, ${}^{12}\text{C}$, sowie von ${}^4\text{He}$ und ${}^{14}\text{N}$ die drei Aston'schen Grunddubletts sowie die Dubletts (${}^2\text{D}_2-{}^4\text{He}$) und (${}^{12}\text{C}{}^1\text{H}_2-{}^{14}\text{N}$) mit hohem Auflösungsvermögen (25000 bis 40000) neu aufnahm und vermaß. Eine Überprüfung einer oder mehrerer dieser Massendifferenzen durch Vermessung verschiedener Dubletts, wie sie in den älteren

¹ F. W. Aston, *Nature*, Lond. **135**, 54 [1935].

² F. W. Aston, *Proc. Roy. Soc. A* **163**, 391 [1937].

³ K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, *Phys. Rev.* **49**, 883 (abs.) [1936]; **51**, 384 (abs.) [1937].

⁴ J. Mattauch, *Phys. Z.* **39**, 892 [1938]; A. Bönisch, *Dissertat.* Wien 1939.

⁵ T. Asada, T. Okuda, K. Ogata u. S. Yoshimoto, *Nature*, Lond. **143**, 797 [1939]; *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* (3) **22**, 41 [1940].

⁶ E. B. Jordan, *Phys. Rev.* **58**, 1009 [1940]; **60**, 710 [1941].

⁷ K. T. Bainbridge, Bericht für den 7. Solvay-Kongreß, Brüssel, 21.—28. Sept. 1947; Preliminary Report No. 1, Nuclear Science Series (Nat. Res. Council, Washington, 1948).

⁸ K. T. Bainbridge, *Phys. Rev.* **53**, 922 [1938].

⁹ H. Ewald, *Z. Naturforsch.* **6a**, 293 [1951]; **5a**, 1 [1950].

Arbeiten vielfach anzutreffen ist, wurde nicht durchgeführt. Seine Massen (s. die 2. Zeile von Tab. 1) standen in guter Übereinstimmung mit den gleichzeitig und unabhängig von Li, Whaling, Fowler und Lauritsen¹⁰ veröffentlichten Werten (s. die 5. Zeile von Tab. 1), die diese ohne jede Benutzung von massenspektrographischen Daten allein aus Q -Werten und β -Zerfallsenergien erhalten hatten.

Im selben Jahre hatten aber auch Nier und Mitarbb.¹¹ mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer eigener Bauart, bei dem die bisher übliche Längenmessung auf einer photographischen Platte durch eine Spannungs- bzw. Widerstandsmessung am elektrischen Ablenkondensator ersetzt wird, eine Neubestimmung der obigen Massen durchgeführt (s. die Werte der 3. Zeile von Tab. 1).

	$^1\text{H}-1$	$^2\text{D}-2$	$^4\text{He}-4$	$^{12}\text{C}-12$	$^{14}\text{N}-14$	
Bainbridge-Ber. ältere Arb. (1936—1940)	8,128,3 $\pm 2,8$	14,718,6 $\pm 5,5$	3,851 ± 32	3,856 ± 15	7,536 ± 22	mME μME
Ewald (1951)	8,141 ± 2	14,732 ± 4	3,860 ± 12	3,807 ± 11	7,525 ± 15	mME μME
Nier u. Mitarb. (1951)	8,146 ± 3	14,740 ± 6	3,868 ± 15	3,842 ± 4	7,548 ± 15	mME μME
Ogata u. Mat- suda (1953)	8,145 ± 2	14,741 ± 3	3,879 ± 9	3,844 ± 6	7,550 ± 5	mME μME
Li, Whaling, et al. (1951)	8,142 ± 3	14,735 ± 6	3,873 ± 15	3,804 ± 17	7,515 ± 11	mME μME

Tab. 1. Frühere Werte der Massenüberschüsse.

Trotz verhältnismäßig geringen Auflösungsvermögens (unter 5000) wird für sie eine hohe Genauigkeit, besonders beim ^{12}C , beansprucht. Da Nier und Mitarbb. mit einer Elektronenstoß-Ionenquelle arbeiten, bei der, anders wie in der Kanalstrahlröhre, dreiatomige Ionen des Wasserstoffs nicht auftreten, konnte das zweite Astonsche Grunddoublett nicht hergestellt werden. Nier schlägt daher einen neuen, eleganten Weg zur Bestimmung von ^{12}C ein, dessen Masse er aus der Auswertung der beiden Doubletts ($^{16}\text{O}_2-^{32}\text{S}$) und ($^{12}\text{C}_4-^{32}\text{S}^{16}\text{O}$) gewinnt. Die Massendifferenz ($^{12}\text{C}_3^1\text{H}_8-^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$) = $2 \cdot (^{12}\text{C}^1\text{H}_4-^{16}\text{O})$ liefert sodann die ^1H -Masse. Mit Hilfe dieser beiden Massen wurden aus den Nierschen Werten für ($^1\text{H}_2-^2\text{D}$), ($^2\text{D}_2-^4\text{He}$) und ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2-^{14}\text{N}$)

die Massen von ^2D , ^4He und ^{14}N berechnet. Praktisch die gleichen Massenwerte wie Nier und Mitarbb., die von den Ewaldschen und den kernphysikalischen Werten besonders beim ^{12}C und ^{14}N stark abweichen, haben kürzlich Ogata und Matsuda¹² bei neuen, umfangreichen Präzisionsmessungen erhalten. Sie verwenden dazu einen Massenspektrograph vom Bainbridge-Jordan-Typ, für den ein sehr hohes Auflösungsvermögen (60000) angegeben wird. Sowohl aus den Astonschen wie aus den Nierschen Grunddoubletts wird ^{12}C bestimmt, für dessen Massenüberschuß die übereinstimmenden Werte ($3,840 \pm 8$) und ($3,849 \pm 6$) mME gefunden werden. Noch zwei andere, das kritische Doublett ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4-^{16}\text{O}$) nicht enthaltende, aber etwas umständliche Wege, werden zur Bestimmung von ^{12}C herangezogen; aus ($^{10}\text{B}-^{1/2}^{20}\text{Ne}$), ($^2\text{D}_2^{16}\text{O}-^{20}\text{Ne}$), ($^{10}\text{B}^2\text{D}-^{12}\text{C}$), ($^2\text{D}_3-^{1/2}^{12}\text{C}$) sowie aus ($^2\text{D}_2^{16}\text{O}-^{1/2}^{40}\text{A}$), ($^{12}\text{C}_3^1\text{H}_4-^{40}\text{A}$), ($^2\text{D}_3-^{1/2}^{12}\text{C}$), ($^1\text{H}_2-^2\text{D}$) werden die beiden tiefer liegenden, aber mit größerem Fehler behafteten Werte ($3,829 \pm 27$) und ($3,827 \pm 15$) mME ermittelt. Als besten Wert sehen die japanischen Autoren den gewichteten Mittelwert aus ihren vier Einzelbestimmungen an. Mit diesem erhalten sie dann die übrigen (in der 4. Zeile von Tab. 1 angeführten) Massenwerte der Reihe nach aus den von ihnen vermessenen Doubletts ($^2\text{D}_3-^{1/2}^{12}\text{C}$), ($^1\text{H}_2-^2\text{D}$), ($^2\text{D}_2-^4\text{He}$) und ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2-^{14}\text{N}$)*.

Alle vier Neubestimmungen von Tab. 1 stimmen darin überein, daß die Massendifferenzen ($^1\text{H}_2-^2\text{D}$) und ($^2\text{D}_3-^{1/2}^{12}\text{C}$) nunmehr größer gemessen werden als in den älteren Arbeiten, deren Ergebnisse in der ersten Zeile von Tab. 1 zusammengefaßt sind; und zwar beträgt der Unterschied beim Doublett bei $A=2$ etwa $+8,1^0_{00}$, um schon beim Doublett bei $A=6$ auf $+1,6^0_{00}$ abzusinken. Auch die bei $A=4$ gemessene Massendifferenz ($^2\text{D}_2-^4\text{He}$) zeigt einen Unterschied im gleichen Sinne von $+0,7^0_{00}$, wenn dieser auch hier wegen der schon erwähnten Ungenauigkeit der alten Messungen stark verwischt ist. Auf die Ursache, die diesen systematischen Fehler bei ganz kleinen Massenzahlen veranlaßt hat, werden wir im Verlauf der Arbeit noch näher eingehen. Die von Ewald sowie von der California-Gruppe

¹⁰ C. W. Li, W. Whaling, W. A. Fowler u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **83**, 512 [1951].

¹¹ A. O. Nier u. T. R. Roberts, Phys. Rev. **81**, 507 [1951]; T. R. Roberts, ebd. **81**, 624 [1951]; T. L. Collins, A. O. Nier u. W. H. Johnson, Jr., ebd. **84**, 717 [1951].

¹² K. Ogata u. H. Matsuda, Phys. Rev. **89**, 27 [1953].

* Bei dieser Berechnung von ^{12}C , ^2D und ^1H werden allerdings die Doubletts ($^2\text{D}_3-^{1/2}^{12}\text{C}$) und ($^1\text{H}_2-^2\text{D}$) mehr als einmal verwendet, m. a. W. diesen beiden Meßwerten wird ein etwas zu großes Gewicht erteilt.

sicherheit in bezug auf die Genauigkeit, mit der die geradlinige Verlängerung der Platte durch diesen Punkt geht usw. Man hat daher D und die Koeffizienten α experimentell zu bestimmen. Das geschieht durch Wahl geeigneter Dispersionslinien bekannter relativer Massendifferenzen $\mu_i = (M_i - M_0)/M_0$, deren Abstände η_i von der Bezugslinie aus zu messen sind. Für unsere Messungen wählten wir fast immer drei Dispersionslinien, d. h. die obige Potenzreihe wurde nach dem 3. Gliede abgebrochen. Mattauch und Waldmann haben dann gezeigt, wie aus den drei Gleichungen:

$$\mu_i = \frac{1}{D} \eta_i + \frac{\alpha^{(1)}}{D^2} \eta_i^2 + \frac{\alpha^{(2)}}{D^3} \eta_i^3; \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

die Koeffizienten der Entwicklung von μ zu berechnen sind. Da D und die höheren Koeffizienten aber auch etwas von den Feldstärken und sonstigen Parametern abhängen können, haben sie die Forderung aufgestellt, daß die Dispersionslinien auf der gleichen Aufnahme mit dem auszuwertenden Dublett vorhanden sein müssen. Denn gerade die bedenkenlose Übertragung einer bei hohen Feldstärken mit Hilfe der Kohlenwasserstofflinien oder der Br—BrH Abstände ermittelten Dispersionskurve auf kleine Feldstärken hat offenbar wegen der nicht vermuteten Feldstärkenabhängigkeit von D in den älteren Arbeiten die gegen Schluß des vorigen Paragraphen erwähnten systematischen Fehler bei den Dubletts verursacht, die bei ganz kleinen Massenzahlen liegen.

§ 3. Die Herstellung der Dubletts

Unsere Aufnahmen wurden mit einem Mattauch-Herzogschen Massenspektrographen in der von Ewald¹⁵ beschriebenen Neukonstruktion gemacht. Kleine Änderungen betrafen eine leichtere Einstellungsmöglichkeit des Spaltes bei kleinen Spaltbreiten, was für die Erreichung eines hohen Auflösungsvermögens wichtig ist, sowie eine sorgfältige Abschirmung des magnetischen Streufeldes beim Strahleneintrittspunkt. Bei der Justierung der Apparatur wurde besonders darauf geachtet, daß dieser Punkt möglichst genau in die Verlängerung der Platte zu liegen kommt. Eine Blende nach dem elektrischen Radialfeld sorgte bei den Justieraufnahmen dafür, daß nur Strahlen in das Magnetfeld gelangen konnten, die das elektrische Ablenkfeld senkrecht verlassen hatten. Sodann wurden die ver-

schiedenen Justiermöglichkeiten so lange verändert, bis auf der ganzen 25 cm langen Platte gleichmäßig scharfe Linien, d. h. konstantes Auflösungsvermögen erhalten wurde. Dazu war auch eine Vergrößerung der Entfernung des Spaltes von der Eintrittsstelle in das elektrische Feld gegenüber ihrem theoretischen Wert notwendig. So konnten wir hoffen, daß die Abweichungen der Koeffizienten D und α von ihren Idealwerten möglichst gering sein werden. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß die in unserem Institute üblichen Vorsichtsmaßregeln¹⁶ eingehalten wurden, um Fehler zu vermeiden, die durch zu großen Öffnungswinkel der zugelassenen Strahlenbündel, durch ungleichmäßige oder zu weite Ausleuchtung des Spaltes oder durch fehlerhafte Justierung desselben hervorgerufen werden könnten.

Während der Herstellung jeder Serie von n für die Ausmessung bestimmten Aufnahmen der gleichen Dublettsorte wurde an der mechanischen Justierung der Apparatur prinzipiell nichts geändert. Zwischen zwei Serien erwies es sich jedoch manchmal als notwendig, den Spalt oder die Kanalstrahlröhre zur Reinigung zu entfernen, was eine Neujustierung erforderlich machte. Deshalb können die Werte der Koeffizienten verschiedener Serien nicht miteinander verglichen werden. Auch war die Halterung der Photoplatte nicht so genau gearbeitet, daß beim Einführen einer neuen Platte garantiert werden konnte, daß sie exakt in die Lage der vorher benutzten Platte kommen würde. Änderungen des Dispersionskoeffizienten D im Betrage von 0,01 cm zwischen zwei Aufnahmen auf verschiedenen Platten mußten daher in Kauf genommen werden. Das hat jedoch nichts mit der Genauigkeit der Bestimmung von D oder der höheren Koeffizienten zu tun, die, wie erwähnt, für jede Aufnahme gesondert geschah.

Im übrigen waren wir bei der Herstellung der Meßaufnahmen, sowie bei ihrer späteren Ausmessung bestrebt, die Versuchsbedingungen weitestgehend zu verändern, um systematische Fehler möglichst auszuschalten bzw. herauszumitteln. Denn es erschien uns nicht sinnvoll, wie dies manchmal geschehen ist, durch bloße Erhöhung der Anzahl der Aufnahmen, die alle unter den gleichen Bedingungen hergestellt und ausgemessen werden, nach einer Erhöhung der Genauigkeit zu streben; diese wäre doch nur scheinbar, da dann alle Messungen mit den gleichen systematischen Fehlern behaftet wären. Dabei machten wir uns vor allem eine Eigenschaft des Mattauch-Herzogschen Apparates zunutze, die ihn vor allen anderen doppelfokussierenden Massenspektrographen auszeichnet, nämlich die, daß er Doppelfokussierung entlang der ganzen Platte liefert. Wir stellten bei jeder Serie nur etwa 20 Einzelaufnahmen her, wobei wir jedoch zwischen jeder Aufnahme die Magnetfeldstärke so ver-

¹⁵ H. Ewald, Z. Naturforschg. 1, 131 [1946].

¹⁶ Siehe H. Ewald, Z. Naturforschg 2a, 384 [1947]; 3a, 114 [1948].

änderten, daß schließlich das Dublett mit seinen Dispersionslinien den ganzen Plattenbereich überdeckte. Die Platte (s. Abb. 1) erstreckte sich etwa von $y = 9,2$ cm bis $y = 34,2$ cm. Keine zwei Aufnahmen des gleichen Dubletts besaßen somit die gleichen Abstände η bzw. η_i der Dublett- bzw. Dispersionslinien; denn mit dem Wert von y_0 der Bezugslinie ändern sich der Dispersionskoeffizient D und damit die Linienabstände η und zwar im ganzen bei fast jeder Serie um mehr als den Faktor 2. Dieses Verfahren mittelt über systematische Fehler (m. a. W. macht diese zu zufälligen Fehlern), die durch lokale Inhomogenitäten des Magnetfeldes hervorgerufen werden können. Es war schon von Mattauch und Bönisch⁴ angewandt worden, wurde aber dann später von Ewald⁹ wieder verlassen, der seine Dubletts meist nur an ein bis drei verschiedenen, diskreten Stellen der Platte aufgenommen hat.

Die von uns für die Bestimmung der Massen von ^1H , ^2D , ^4He und ^{12}C hergestellten Serien möglichst intensitätsgleicher Dubletts bzw. Tripletts sind aus Tab. 2 zu ersehen. Dabei war das Dublett ($^2\text{D}_2^1\text{H} - ^4\text{He}^1\text{H}$) auf den gleichen Aufnahmen vorhanden wie das Triplet ($^2\text{D}_3 - ^4\text{He}^2\text{D} - ^{12}\text{C}^1$), so daß für beide die Serie identisch ist bis auf eine Aufnahme, auf der das Dublett bei $A = 5$ für die Ausmessung zu schwach erschien. Wegen der Schwierigkeit, mit der das Dublett ($^4\text{He}_2 - ^{1/2}^{16}\text{O}$) herzustellen war, ist der Bereich, über den sich y_0 erstreckt, hier nicht so groß wie bei den Serien der anderen Dubletts. Auch beim ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) erscheint dieser Bereich recht klein, doch ist dies hier dadurch bedingt, daß die η_i sehr groß sind; die Begrenzung dieser Serie ist durch Aufnahmen gegeben, bei denen ^1H in der Nähe des einen bzw. $^2\text{D}_2$ in der Nähe des anderen Plattenrandes lag. Bei einigen Aufnahmen der ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$) Serie erschien auch sehr schwach die Linie $^{14}\text{N}^1\text{H}_2$, die jedoch hier nicht vermessen wurde. Für die Bestimmung von ^{14}N wurde eine Serie hergestellt, die auf jeder Aufnahme bei $A = 14$ das Dublett ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$) und bei $A = 17$ das Dublett ($^{14}\text{N}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O}^1\text{H}$) praktisch intensitätsgleich enthielt. Außerdem wurden zur Kontrolle noch einige andere Dubletts vermessen, die in Tab. 3 angeführt sind, die aber nicht eigentlichen Meßserien der oben besprochenen Art angehörten.

Wir haben von jeder Serie einige Aufnahmen möglichst sorgfältig photometriert, um ein Bild von der Liniengestalt, ihrer Symmetrie und ihrer Intensität zu erhalten. Die Abb. 2* zeigt in gleicher Vergrößerung je ein repräsentatives Beispiel aus jeder Serie der gemessenen Dubletts, Tripletts oder Quadrupletts. Sie sind so ausgewählt, daß sie etwa beim gleichen y_0 -

Wert lagen. Deshalb geben die Bilder gleichzeitig ein ungefähres Maß für die Verschiedenheit der Massendifferenzen. Besonders aus dem Quadruplett bei $A = 15$ läßt sich das erreichte Auflösungsvermögen bereits rein visuell beurteilen; mit der Massendifferenz ($^{15}\text{N} - ^{1/2}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$) = 1,13 mME (Mittel aus den Werten der unter^{9,10} und ¹² zitierten Autoren) und unter der Annahme, daß die Halbwertsbreite der Linie etwa einem Drittel des Abstandes beider Linien entspricht, ergibt sich $M/dM = 3 \cdot 15 \cdot 10^3 / 1,13 = 40\,000$. Zugleich demonstriert diese Aufnahme den Wert der Verwendung eines hohen Auflösungsvermögens. Denn eine Messung von ^{15}N bei einem Auflösungsvermögen von unter 15000 wäre durch die nicht vermutete Linie $^{1/2}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, deren Auftreten unseres Wissens hier zum ersten Male beobachtet wurde, stark verfälscht worden.

Für selten auftretende Ionen, wie etwa $^4\text{He}_2$ oder $^4\text{He}^2\text{D}$, waren oft lange Expositionszeiten nötig. Bei der Aufnahme fast aller Dubletts, bei denen länger als eine Sekunde exponiert werden mußte, wurde zur Konstanthaltung des Magnetstromes ein spezielles Gerät verwendet. Dieses von der Firma Siemens & Halske hergestellte Gerät wurde von uns mit freundlicher Unterstützung durch Professor König im Eidgen. Amt für Maß und Gewicht in Bern geprüft und teilweise umgeändert. Seine Arbeitsweise besteht im wesentlichen darin, daß die in einer Kompensationsschaltung gemessenen Schwankungen des Magnetstromes durch ein Lichtbündel über ein Spiegelgalvanometer zwei Photozellen mitgeteilt werden, welche ihrerseits wieder eine die Korrektur des Stromes übernehmende Elektronenröhre steuern. Die optimalen Bedingungen für die Empfindlichkeit müssen durch systematisches Variieren der Lichtbündelbreite gefunden werden. Mit diesem Gerät konnten wir¹³ bei Expositionszeiten bis zu 20 min ein Auflösungsvermögen von über 60000 erreichen.

§ 4. Die Ausmessung der Dublett- und Dispersionslinien-Abstände

Für die Auswertung der Aufnahmen kommt es, wie man aus der ersten Näherung der Massenskala leicht erkennt, hauptsächlich auf das Verhältnis der Abstände der Dublettlinien zu denen der Dispersionslinien an. Wählt man für letztere die nächstliegenden Massenslinien, so sind die η_i noch immer etwa 25 bis 900-mal größer als die η . Im gleichen Instrument lassen sich daher die η nur sehr viel ungenauer messen als die η_i . Wie geschaffen zur Ausmessung beider Arten von Abständen sind zwei Instrumente der Société Genevoise d'Instruments de Physique. Das eine ist ihre normale Meßmaschine, die nach dem Prinzip des Abbé-Komparators arbeitet und alle Ablesungen auf einen auf 0,1 Mikron geeichten Maßstab bezieht. Die Ablesetrommel ist wie üblich in Mikron geteilt und läßt eine Schätzung

* Abb. 2a—i auf Tafel S. 308 b.

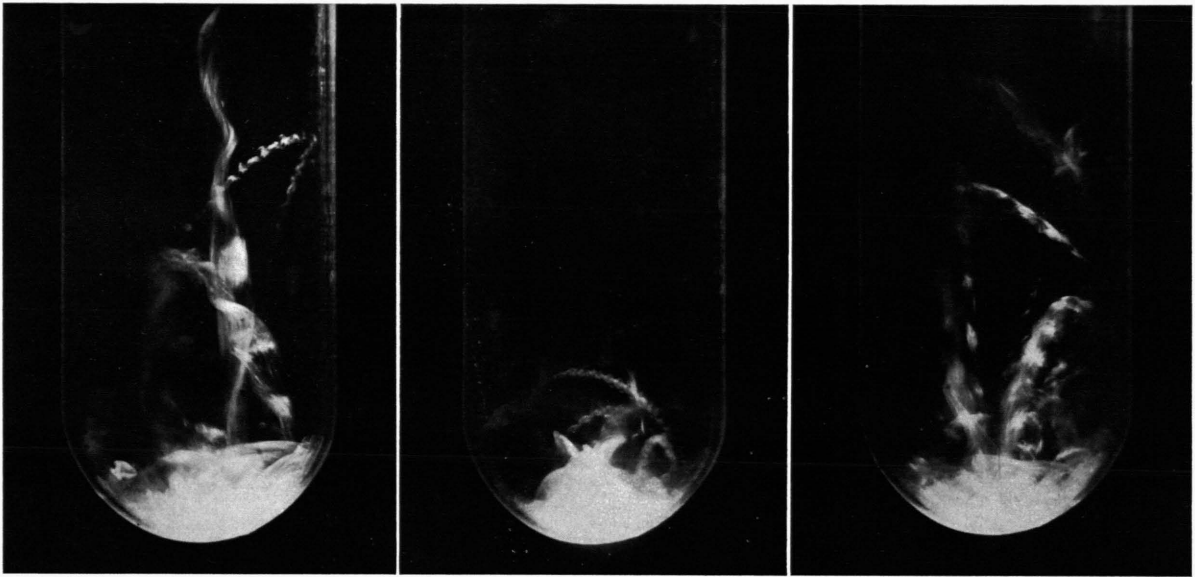


Abb. 3. Im hohen Vakuum schmilzt Eis nicht, wenn eine Flamme das Glasgefäß von unten erwärmt. Die Eisstückchen springen, wie die Abb. zeigen, hoch.



Abb. 4. Schatten eines Glaskreuzes in H_2O -Molekularstrahlen.

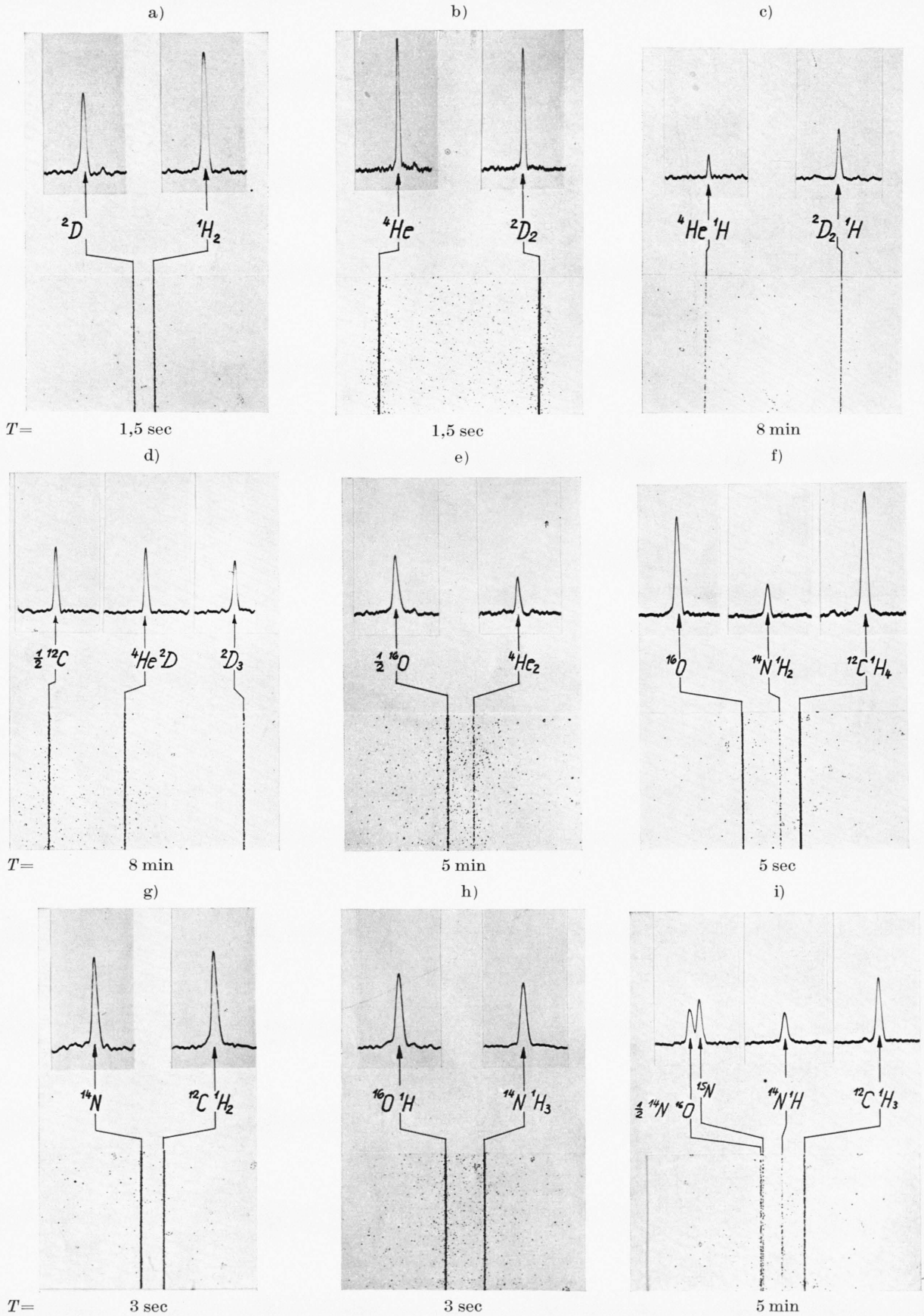


Abb. 2. Beispiele der gemessenen Dubletts, Tripletts und Quadrupletts in gleicher Vergrößerung ($T = \text{Expositionszeit}$).

der Zehntelmikron zu. Der Meßbereich umspannt mehr als unsere Plattenlänge, so daß auf ihr die Ausmessung der Abstände η_i der Dispersionslinien sowie der Abstand η_B der Bezugslinie von einem auf jeder Aufnahme mitphotographierten Bezugspunkt (s. Abb. 1) vorgenommen wurde. Letzteres erst erlaubt eine Bestimmung der Abweichung $\delta = (D - \frac{1}{2}y_0)$ des Dispersionskoeffizienten von seinem Idealwert. Das zweite Instrument ist das eine der beiden Meß-Mikroskope eines großen Dilations-Meßapparates, den die Firma herstellt. Wir bezogen lediglich den Mikroskoptubus mit Objektiv und Okular inkl. der einzigartigen Meßeinrichtung. Das Stativ und die Vorrichtung zur Aufnahme und Justierung der Platten wurde in unserer Instituts-werkstatt hergestellt. Dieses Mikroskop vergrößert sehr viel stärker und mit ihm wurden daher die Abstände η der Dublettlinien ausgemessen. Abb. 3

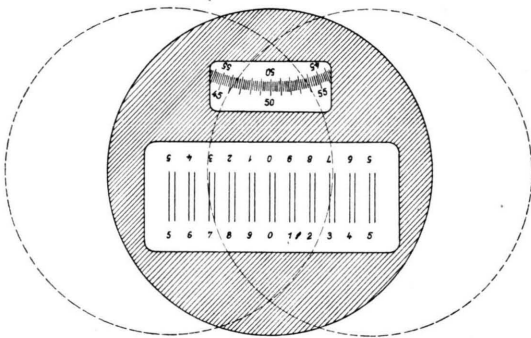


Abb. 3. Gesichtsfeld des Meß-Mikroskops.

zeigt das Gesichtsfeld, in dem 11 Fadenpaare im Abstande von je 0,1 mm sichtbar sind. Die Einstellung wird so vorgenommen, daß die zu messende Linie zwischen die beiden Fäden des nächstgelegenen Paares zu liegen kommt. Der Abstand der Fäden jedes Paares läßt sich von außen der Linienbreite anpassen, wodurch eine sehr genaue Einstellung möglich ist. Der Einstellmechanismus arbeitet nicht wie üblich mit einer Mikrometerschraube, sondern mit Hilfe eines genau geschliffenen Keiles. Der Tubus kann, um bei geritzten Normalmaßstäben durch Unsymmetrie der Beleuchtung hervorgerufene Fehler auszuschalten, um 180° um seine Achse gedreht werden. Ein Pars der Feinteilung entspricht 0,2 Mikron, und die Schätzung kann noch auf 0,02 Mikron erfolgen. Beide Instrumente stehen auf schweren Zementsockeln in einem Kellerraum des Institutes, in welchem eine Klimaanlage für konstante Temperatur und Feuchtigkeit sorgt.

Vorläufige Meßreihen überzeugten uns sehr bald, daß bei Messungen des gleichen Dublettabstandes die Mittelwerte aus etwa 5 Einzelwerten des einen Beobachters viel öfter z. B. unter den entsprechenden Mittelwerten des anderen Beobachters lagen, als dem Zufall entsprach. Diese Unterschiede, die übrigens nur wenige Zehntelmikron betrugen, sind zweifellos darauf zurückzuführen, daß man sich über die Scharfeinstellung des Mikroskops nicht vollständig einigen konnte. Um diesen persönlichen Fehler möglichst auszuschalten, wurde jede Messung von vier verschiedenen Personen* durchgeführt. Um weiter einen Fehler auszuschalten, der durch eine evtl. Nichtparallelität der Dublettlinien hervorgerufen werden könnte, nahm jeder Beobachter je eine Messung an 5 verschiedenen Stellen des Dubletts vor, indem zwischen jeder Messung die Platte in Richtung der Linien etwa um die Höhe des Gesichtsfeldes des Mikroskops verschoben wurde. Jeder der vier Beobachter nahm ferner vor jeder seiner 5 Einzelmessungen erneut eine Scharfeinstellung von Mikroskop und Okular vor. Erst das Gesamtmittel aus allen 20 Einzelmessungen ergab einen η -Wert. Schließlich fand in diesem Mikroskop auch noch bei jeder Aufnahme eine Ausmessung der Linienbreite dy statt, die aber nur von zwei Beobachtern vorgenommen wurde, von denen jeder je eine der beiden Dublettlinien vermessen hat. Der Mittelwert aus beiden diente zur Berechnung des Auflösungsvermögens $M/dM = D/dy$.

Um einen Kosinusfehler zu vermeiden, war vor Beginn der Messung die Platte so justiert worden, daß die Dublettlinien parallel zu den Fadenpaaren des Meß-Mikroskops erschienen. Diese Stellung wurde auf jeder Platte mit einer kleinen Vorrichtung durch Anritzen markiert. Mit Hilfe dieser Marken konnte dann die Platte in der gleichen Stellung auf dem Komparator eingestellt werden, auf der die Messung der Dispersionslinienabstände sowie des Abstandes $\eta_B = y_B - y_0$ des Bezugspunktes (s. Abb. 1) von der Bezugslinie erfolgte. Auch diese Messungen wurden von jedem der vier Beobachter unter erneuter Scharfeinstellung, aber jeweils nur einmal, durchgeführt.

Da die Messung der η und η_i in zwei verschiedenen Instrumenten durchgeführt wurde, war zum Schluß noch eine Eichung erforderlich, die die Teilung des Meß-Mikroskops auf die des Komparators bezog. Dies geschah mit Hilfe eines ebenfalls von der Société Genevoise gelieferten Invar-Etalons, das eine geritzte Millimeterteilung von 10 cm Länge besitzt. Die Gesamtlänge wurde an drei verschiedenen Stellen auf dem Komparator gemessen und erwies sich auf weniger als 1 Mikron, d. h. mit einem relativen Fehler von weniger als $1:10^5$, identisch mit der Teilung des Komparators. Bei der Ausmessung der Millimeterabstände unter dem Meß-Mikroskop wurde ähnlich wie bei den Dublettmessungen vorgegangen. Die Breite, die unsere Massenlinien bei dem von uns benutzten Auflösungsvermögen hatten, war in der Regel etwas schmaler als

* Wir möchten an dieser Stelle Frau I. Hellfritz und Herrn F. Everling für ihre sorgfältige und ausdauernde Mithilfe bei diesen Messungen, die sich etwa über ein halbes Jahr erstreckten, bestens danken.

die Breite der Striche der Etalon-Teilung. Letztere waren jedoch viel schärfer begrenzt und satter geschwärzt, so daß die Einstellung auf die Etalon-Striche genauer erfolgen konnte als auf die Dublettlinien. In einer ersten Serie wurden 10 bestimmte Millimeterabstände — je einer aus jedem cm der Etalon-Teilung — von jedem der vier Beobachter ausgemessen. In einer zweiten Serie wählte sich jeder der vier Beobachter einen anderen Millimeterabstand aus jedem cm der Teilung zur Messung aus. Da somit insgesamt 50 verschiedene über die ganze Länge des Etalons verteilte Millimeterabstände ausgemessen waren, konnte angenommen werden, daß auch evtl. vorhandene Unregelmäßigkeiten in der Teilung des Etalons herausgemittelt wurden. Für den Eichfaktor, mit dem die η -Werte multipliziert werden müssen, um auf die η_i bezogen werden zu können, ergaben sich aus den beiden Serien die übereinstimmenden Werte $(1,000.505 \pm 0,000.020)$ bzw. $(1,000.490 \pm 0,000.017)$, deren Mittelwert $(1,000.497 \pm 0,000.013)$ benutzt wurde.

§ 5. Auswertung der Messungen

Mit den gemessenen η_i -Werten und den als bekannt vorausgesetzten Werten von M_0 und $(M_i - M_0)$ — hierfür wurden zunächst die Ewaldschen⁹ Massenwerte als Näherungswerte eingesetzt — wurden nach Mattauch und Waldmann¹⁴ die Gln. (2) aufgelöst, indem mit den Abkürzungen $N_1 = \eta_1 \cdot (\eta_1 - \eta_2) (\eta_1 - \eta_3)$, $N_2 = \eta_2 (\eta_2 - \eta_3) (\eta_2 - \eta_1)$ und $N_3 = \eta_3 \cdot (\eta_3 - \eta_1) (\eta_3 - \eta_2)$ die Ausdrücke

$$\left. \begin{aligned} M_0 \alpha^{(2)} / D^3 &= (M_1 - M_0) / N_1 + (M_2 - M_0) / N_2 \\ &\quad + (M_3 - M_0) / N_3, \\ M_0 \alpha^{(1)} / D^2 &= - (M_1 - M_0) (\eta_2 + \eta_3) / N_1 \\ &\quad - (M_2 - M_0) (\eta_3 + \eta_1) / N_2 - (M_3 - M_0) (\eta_1 + \eta_2) / N_3, \\ M_0 / D &= (M_1 - M_0) \eta_2 \eta_3 / N_1 + (M_2 - M_0) \eta_3 \eta_1 / N_2 \\ &\quad + (M_3 - M_0) \eta_1 \eta_2 / N_3 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

gebildet wurden. Sie liefern getrennt für jede Aufnahme die Werte von D , $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$ sowie nach (1) mit Hilfe des gemessenen Dublett Abstandes η die Massendifferenz $M_0 \mu$ des Dubletts:

$$M_0 \mu = (M_0 / D) \eta + (M_0 \alpha^{(1)} / D^2) \eta^2 + (M_0 \alpha^{(2)} / D^3) \eta^3. \quad (4)$$

Die Mittelwerte der n Einzelwerte $(M_0 \mu)$ jeder Serie sind in den Tab. 2 und 3 als Näherungswerte aufgeführt. Aus ihnen folgten neue Werte für die Bezugsmasse M_0 und die Massen M_i der Dispersions-

linien. Durch Iteration mußten diese Werte so lange abgeändert werden, bis die Massendifferenzen der Dubletts konstant blieben. Da als Bezugs- und Dispersionslinien durchwegs solche verwendet worden waren, für die nur die Massen von ^1H , ^2D , ^{12}C und ^{14}N in Betracht kamen, wurden die Neuwerte für die Iteration aus den in Tab. 2 mit Q_1 , Q_4 , Q_7 bezeichneten Astonschen Grunddubletts und dem in Tab. 3 mit a bezeichneten Dublett ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$) berechnet. Das Iterationsverfahren, das bei den Massendifferenzen der Dubletts natürlich nur an den Mittelwerten ausgeführt wurde und bereits nach zwei Schritten zum Ziele führte, ist im Grunde sehr einfach. Man variiert zunächst Gl. (4) unter Festhaltung von η , indem man die Glieder mit η^2 und η^3 vernachlässigt, und erhält so für die relative Änderung der Massendifferenz des Dubletts die erste Gl. (5). Ferner interessieren auch die Änderungen $\delta D / D$, $\delta \alpha^{(1)}$ und $\delta \alpha^{(2)}$, die wir in den weiteren Gln. (5) durch die Änderungen der linken Seiten der Gln. (3) ausgedrückt haben. Dabei wurden in diesen Ausdrücken die Näherungswerte $M_0 \approx A_0$ und $\alpha^{(1)} \approx 1/4$ sowie $\alpha^{(2)} \approx 0$ verwendet.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta (M_0 \mu)}{(M_0 \mu)} &= \frac{D}{M_0} \delta \left(\frac{M_0}{D} \right), \\ \frac{\delta D}{D} &= \frac{\delta M_0}{A_0} - \frac{D}{M_0} \delta \left(\frac{M_0}{D} \right), \\ \delta \alpha^{(1)} &= \frac{D^2}{M_0} \delta \left(\frac{M_0 \alpha^{(1)}}{D^2} \right) + \frac{1}{4} \frac{\delta M_0}{A_0} - \frac{1}{2} \frac{D}{M_0} \delta \left(\frac{M_0}{D} \right), \\ \delta \alpha^{(2)} &= \frac{D^3}{M_0} \delta \left(\frac{M_0 \alpha^{(2)}}{D^3} \right). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die in den rechten Seiten der Gln. (5) vorkommenden Größen müssen nun durch Variation der Gln. (3) unter Festhaltung der η_i berechnet werden. Sind dabei die drei Dispersionslinien so gewählt, daß in Massenzahlen ausgedrückt

$$(A_1 - A_0) = - (A_2 - A_0) = 1/2 (A_3 - A_0) = \nu \quad (6)$$

(in den von uns ausgemessenen Serien war darüber hinaus stets $\nu = +1$ oder -1), so erhält man unter Verwendung der Näherungswerte

$$\eta_i \approx D \mu_i \left(1 - \frac{1}{4} \frac{A_i - A_0}{A_0} \right)$$

die in (5) einzusetzenden Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} \frac{D}{M_0} \delta \left(\frac{M_0}{D} \right) &= \frac{1}{\nu} \left\{ \left(1 + \frac{3\nu}{4A_0} \right) \delta (M_1 - M_0) - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{3\nu}{4A_0} \right) \delta (M_2 - M_0) - \frac{1}{6} \left(1 + \frac{3\nu}{2A_0} \right) \delta (M_3 - M_0) \right\}, \\ \frac{D^2}{M_0} \delta \left(\frac{M_0 \alpha^{(1)}}{D^2} \right) &= \frac{A_0}{2\nu^2} \left\{ \left(1 - \frac{\nu}{4A_0} \right) \delta (M_1 - M_0) + \left(1 - \frac{5\nu}{12A_0} \right) \delta (M_2 - M_0) + \frac{\nu}{6A_0} \delta (M_3 - M_0) \right\}, \\ \frac{D^3}{M_0} \delta \left(\frac{M_0 \alpha^{(2)}}{D^3} \right) &= - \frac{A_0^2}{2\nu^3} \left\{ \left(1 + \frac{\nu}{A_0} \right) \delta (M_1 - M_0) + \frac{1}{3} \delta (M_2 - M_0) - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{3\nu}{2A_0} \right) \delta (M_3 - M_0) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Damit sind die gesuchten Änderungen der Massendifferenzen ($M_0\mu$) sowie der Koeffizienten D , $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ zurückgeführt auf die Änderungen $\delta(M_i - M_0)$, die entstehen, wenn man Neuwerte für die Massen der Dispersionslinien und der Bezugslinie einführt. Wie zu erwarten war, unterscheiden sich die iterierten Werte (s. Tab. 2 und 3), die als die Ergebnisse unserer Messungen anzusehen sind, nur sehr wenig von den Näherungswerten; denn trotz der in § 1 besprochenen Diskrepanzen sind heute die Massendifferenzen ($M_i - M_0$), die ja in der Größenordnung 1 ME liegen, mit einer relativen Genauigkeit bekannt, die um mehr als eine Größenordnung besser ist, als wir sie für die Massendifferenzen ($M_0\mu$) der Dubletts erhoffen können.

$\alpha^{(1)} = 1/4$ machen muß, ist der Relativwert dieses systematischen Fehlers bei der Berechnung der Massendifferenzen $+(\alpha^{(1)} - 1/4)\mu_1$. Das läßt sich beim Dublett ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) leicht demonstrieren. Hier ist dieser Fehler am größten, da die μ_i in der Größenordnung 1 liegen. Wir haben die ganze Serie einmal so gerechnet, als ob uns nur $^2\text{D}^1\text{H}$ und ^1H als Dispersionslinien ($\mu_1 \approx +1/2$, $\mu_2 \approx -1/2$) zur Verfügung gestanden hätten, und das andere Mal so, daß wir auf die Ablesungen der Dispersionslinie ^1H verzichteten und nur die von $^2\text{D}^1\text{H}$ und ^2D ($\mu_1 \approx +1/2$, $\mu_2 \approx +1$) verwendeten, und erhielten so die beiden Mittelwerte $(1546,8 \pm 0,5) \mu\text{ME}$ bzw. $(1548,0 \pm 0,6) \mu\text{ME}$. Ihre Differenz beträgt $-(1,2 \pm 0,8) \mu\text{ME}$ oder $-(0,8 \pm 0,5)^{0/100}$. Nach dem oben Gesagten sollte

Dublett Bezeichnung Q_I	$^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$	$^2\text{D}_2 - ^4\text{He}$	$^2\text{D}_2^1\text{H} - ^4\text{He}^1\text{H}$	$^2\text{D}_3 - 1/2^{12}\text{C}$	$^4\text{He}^2\text{D} - 1/2^{12}\text{C}$	$^4\text{He}_2 - 1/2^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$	
Laufindex I	1	2	3	4	5	6	7	
Massenzahl A	2	4	5	6		8	16	
Dispers.-Linien	$^2\text{D}^1\text{H}, ^1\text{H}, ^2\text{D}_2$	$^2\text{D}^1\text{H}, ^1\text{H}_2, -$	$^2\text{D}_3, ^2\text{D}_2, 1/2^{14}\text{N}$	$1/2^{14}\text{N}, ^2\text{D}^1\text{H}, 1/2^{16}\text{O}$		$^{12}\text{C}_3, 1/2^{14}\text{N}, 1/2^{12}\text{C}$	$^{16}\text{O}^1\text{H}, ^{12}\text{C}^1\text{H}_3, ^{16}\text{O}^1\text{H}_2$	
Anz. d. Aufn. (Pl.) n	17 (4)	34 (8)	25 (12)	26 (13)		17 (8)	20 (3)	
Mittelwerte	$(\alpha^{(1)} - 1/4) \cdot 10^3$	$-2,6 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,4$	$-1,2 \pm 0,5$	$-2,7 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,5$	
	$\bar{\alpha}^{(2)} \cdot 10^3$	$-1,2 \pm 0,5$	—	$-1,0 \pm 0,8$	$-0,1 \pm 0,9$	$-0,9 \pm 0,5$	$-4,8 \pm 3,7$	
	$M/d \cdot 10^{-3}$	$37,9 \pm 1,0$	$30,6 \pm 0,9$	—	$37,1 \pm 2,2$	$46,5 \pm 2,7$	$36,0 \pm 2,3$	
y_0 (min.) bis y_0 (max.)	18,0 — 23,5	14,9 — 32,9	12,0 — 27,2	13,1 — 29,8		16,3 — 23,5	12,7 — 30,4	cm
η (min.) bis η (max.)	0,69 — 0,90	4,75 — 10,47	3,05 — 6,94	4,61 — 10,46	1,82 — 4,14	0,79 — 1,14	1,45 — 3,46	10^{-2} cm
Näherungswerte von Q_I	1,547.3	25,605.8	25,606.9	42,327.0	16,714.7	—	36,408.8	mME
iterierte Werte von Q_I	1,547.3	25,606.0	25,607.4	42,325.4	16,714.1	7,754.3	36,408.6	mME
$\sigma_I/Q_I = \sqrt{[vv]/(n-1)}/Q_I$	$\pm 1,3_1$	$\pm 0,65$	$\pm 0,50$	$\pm 0,62$	$\pm 1,0_6$	$\pm 2,3_1$	$\pm 0,46$	$^{0/100}$
$m_I = \sigma_I/\sqrt{n}$	$\pm 0,5$	$\pm 2,9$	$\pm 2,5$	$\pm 5,1$	$\pm 3,4$	$\pm 4,4$	$\pm 3,8$	μME
erhöhte q_I	$\pm 0,7$	$\pm 4,7$	$\pm 2,6$	$\pm 5,2$	$\pm 3,4$	$\pm 4,4$	$\pm 3,8$	μME
Fehler q_I/Q_I	$\pm 0,43$	$\pm 0,18$	$\pm 0,10$	$\pm 0,12$	$\pm 0,21$	$\pm 0,56$	$\pm 0,10$	$^{0/100}$

Tab. 2. Meßergebnisse, I. Teil.

Bei der Berechnung der Massendifferenzen nach Gl. (4) ist natürlich bei Dubletts, weil η sehr klein ist, das dritte Glied vollständig zu vernachlässigen. Es macht auch keinen Unterschied, wenn man im zweiten Glied statt $\alpha^{(1)}$ seinen Idealwert $1/4$ verwendet. Der Wert der Benutzung von drei Dispersionslinien liegt vielmehr in der viel verlässlicheren Bestimmung von D . Wie Mattauch und Waldmann¹⁴ gezeigt haben, begeht man bereits bei der Verwendung von nur zwei Dispersionslinien wegen der Unkenntnis des Wertes von $\alpha^{(2)}$ bei der Berechnung der Massendifferenz ($M_0\mu$) des Dubletts einen systematischen Fehler, dessen relativer Wert durch $-\alpha^{(2)}\mu_1\mu_2$ gegeben ist. Bei der Verwendung nur einer Dispersionslinie, wobei man die Voraussetzung

diese Differenz $= +3/4 \cdot \alpha^{(2)}$ sein, was mit dem aus drei Dispersionslinien bestimmten Wert von $\bar{\alpha}^{(2)}$ aus Tab. 2 $-(0,9 \pm 0,4)^{0/100}$ ergibt. Die Beibehaltung der Ablesungen von nur einer Dispersionslinie ergab bei analogem Verfahren mit $^2\text{D}^1\text{H}$ ($\mu_1 \approx +1/2$) den Mittelwert $(1545,6 \pm 0,5) \mu\text{ME}$ und mit ^1H ($\mu_1 \approx -1/2$) den Mittelwert $(1549,8 \pm 0,6) \mu\text{ME}$. Ihre Differenz $-(3,2 \pm 0,8) \mu\text{ME}$ oder $-(2,1 \pm 0,5)^{0/100}$ ist schon beachtlich und sollte durch $+(\alpha^{(1)} - 1/4)$ gegeben sein, was nach Tab. 2 im Mittel den Wert $-(2,6 \pm 0,1)^{0/100}$ besitzt. Diese beiden Übereinstimmungen demonstrieren wohl zur Genüge den Wert der Verwendung von 3 Dispersionslinien für die Bestimmung des Dispersionskoeffizienten bei Dubletts kleiner Massenzahl. Beim Extremfall des ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) würde man

sich sogar die Reihen (2) noch weiter fortgesetzt wünschen, um die Genauigkeit der Messung des Dublett Abstandes η voll ausschöpfen zu können.

Ewald⁹, der einen Apparat gleicher Bauart benutzte, verwendete bei allen seinen Messungen nur eine Dispersionslinie und wählte dafür willkürlich eine, für die μ_1 negativ ist, so daß die ausgewerteten Massendifferenzen $M_0\mu$ stets nach einer Seite herausfallen müssen, die durch das Vorzeichen von $(\alpha^{(1)} - 1/4)$ bestimmt ist. So erhält er z. B. beim ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) mit ^1H als Dispersionslinie ($\mu_1 \approx -1/2$) den Wert $(1552,0 \pm 0,6)$ μME , der um $(4,7 \pm 0,8)$ μME oder $(3,0 \pm 0,5)^{0/100}$ höher liegt als unser mit drei Dispersionslinien erhaltener Wert (s. Tab. 2); diese Differenz sollte durch $-1/2$ ($\alpha^{(1)} - 1/4$) wiedergegeben werden, und wir sind geneigt anzunehmen, daß bei ihm ($\alpha^{(1)} - 1/4$) ebenfalls negativ, aber doppelt so groß gewesen ist wie bei uns. Ewald korrigiert dann zwar seinen Wert etwas nach unten,

Obwohl diese Fehler bereits bei Massenzahlen über 10 verschwindend klein werden, haben wir aber auch bei solchen Dubletts an der Benutzung von drei Dispersionslinien festgehalten, schon weil man dadurch bereits bei der Einzelaufnahme einen besseren Mittelwert von D erhält und Fehler, die durch Inhomogenitäten des Magnetfeldes oder der Emulsion der Platten hervorgerufen werden können, besser ausgleicht. In einem Falle haben wir uns auch davon überzeugt, daß der Ersatz einer der drei Dispersionslinien durch eine andere praktisch nichts am Wert der Massendifferenz des Dubletts ändert. Für ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$) erhielten wir mit $^{12}\text{C}^1\text{H}_3$, $^{16}\text{O}^1\text{H}$ und ^{14}N (an Stelle von $^{16}\text{O}^1\text{H}_2$) $(36,407.0 \pm 0,004.0)$ mME, was weit innerhalb des Fehlers mit dem Wert aus Tab. 2 übereinstimmt.

Dublett	$^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$	$^{14}\text{N}^1\text{H}_2 - ^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{14}\text{N}^1\text{H}_2$	$^{14}\text{N}^1\text{H}_2 - ^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^1\text{H}_3 - ^{14}\text{N}^1\text{H}$	$^{12}\text{C}^1\text{H}_3 - 1/2^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	
Bezeichnung	a	b	c	d	e	f	
Massenzahl A	14	17	16		15		
Dispers.-Linien	$^{12}\text{C}^1\text{H}_2, ^{12}\text{C}^1\text{H}_4$	$^{12}\text{C}^1\text{H}_4, ^{16}\text{O}^1\text{H}_2, ^{12}\text{C}^1\text{H}_3$	$^{12}\text{C}^1\text{H}_3, ^{14}\text{N}^1\text{H}_2, ^{12}\text{C}^1\text{H}_2$		$^{12}\text{C}^1\text{H}_3, ^{12}\text{C}^1\text{H}_4, ^{12}\text{C}^1\text{H}$		
Anz. d. Aufn. (Pl.) n	22 (5)	22 (5)	19 (8)		11 (3)	10 (2)	
Mittelwerte	$(\alpha^{(1)} - 1/4) \cdot 10^3$	$-1,8 \pm 0,6$	$-0,7 \pm 0,8$	$-3,3 \pm 1,1$	$-3,3 \pm 0,7$	$-3,8 \pm 0,7$	
	$(\alpha^{(2)} - 1/4) \cdot 10^3$	$+0,5 \pm 3,3$	$+13,7 \pm 3,9$	$+1,2 \pm 0,3$	$-4,8 \pm 1,7$	$-1,7 \pm 3,4$	
	$M/dM \cdot 10^{-3}$	$41,6 \pm 3,0$	$45,4 \pm 2,8$	$32,9 \pm 1,8$	—	—	
y_0 (min.) bis y_0 (max.)	13,5 — 27,1	14,9 — 29,9	13,6 — 28,6		16,7 — 27,7	21,0 — 27,7	cm
η (min.) bis η (max.)	0,61 — 1,22	1,04 — 2,09	0,53 — 1,12	1,01 — 2,13	0,69 — 1,16	1,71 — 2,27	$\cdot 10^{-2}$ cm
Näherungs- werte der iterierte Massendiff.	12,599,8	23,751.	12,540.	23,812.	12,529.	24,519.	mME
	12,599,9	23,750.	12,539.	23,812.	12,530.	24,519.	mME
σ (Relativwert)	$\pm 1,3_4$	$\pm 1,5$	$\pm 2,4$	$\pm 2,4$	$\pm 2,7$	$\pm 1,2$	$^{0/100}$
$m = \sigma/\sqrt{n}$	$\pm 3,6$	$\pm 8,$	$\pm 7,$	$\pm 13,$	$\pm 10,$	$\pm 8,$	μME

Tab. 3. Meßergebnisse, II. Teil.

ohne jedoch unseren mit drei Dispersionslinien erhaltenen Wert zu erreichen. Für die Korrektur benutzte er die Linienabstände der C_2 -Gruppe, die durch starke Veränderung des Magnetfeldes auf die gleiche Stelle der Platte gebracht worden waren. Aber da nach Mattauch und Waldmann¹⁴ für $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ ebenso eine Abhängigkeit von der Feldstärke zu erwarten ist wie für D , ist diese Korrektur jedenfalls nicht so einwandfrei wie die Benutzung mehrerer Dispersionslinien auf der gleichen Aufnahme. In einem Falle — nämlich bei einer Serie von ($^2\text{D}_2 - ^4\text{He}$) Dubletts — mißt Ewald tatsächlich zwei Dispersionslinien, wertet aber seine Beobachtungen nur mit je einer von beiden aus; so findet er, daß der Mittelwert, bei dem ^2D als Dispersionslinie ($\mu_1 \approx -1/2$) verwendet wird, um $+(1,3 \pm 0,4)^{0/100}$ höher liegt als der mit $^2\text{D}^1\text{H}$ ($\mu_1 \approx -1/4$) berechnete, ohne dafür eine Erklärung geben zu können. Diese Differenz, die in diesem Falle $-1/4(\alpha^{(1)} - 1/4)$ betragen sollte, läßt sich wiederum durch einen negativen Wert von $(\alpha^{(1)} - 1/4)$ vom doppelten Betrage wie der unsere verstehen.

Zu den Auswertungen der Triplets bei $A=6$ und $A=16$ ist noch zu sagen, daß die Ablesungen der mittleren Linie in der gleichen Weise erfolgte, wie die der Randlinien; jedes Triplet ergibt daher nur zwei voneinander unabhängige Dublett abstände. Die in Tab. 2 und 3 nicht gesondert aufgeführte 3. Massendifferenz — in unseren Fällen also $(Q_4 - Q_5)$, resp. $(c + d)$ — ergibt sich daher notwendig als Differenz resp. Summe der beiden anderen Massendifferenzen und kann nicht zu ihrer Kontrolle herangezogen werden.

§ 6. Berechnung und Diskussion der Fehler

Als Maß für die Genauigkeit der Methode, mit der $(M_0\mu)$ bestimmt wurde, sehen wir wie üblich die Streuung σ , auch Schwankung oder mittlerer Fehler der Einzelmessung genannt, an. Sie besagt, daß man von jeder nach dieser Methode gemachten einzelnen Bestimmung mit der Wahrscheinlichkeit 0,68 erwartet, daß sie innerhalb der durch $\pm \sigma$ gezogenen Grenzen

den wahren Wert trifft. Wir haben sie in bekannter Weise bei jeder Serie von n Einzelbestimmungen aus den Abweichungen v_i vom Mittelwert nach $\sigma = \pm [\sum_i v_i^2 / (n-1)]^{1/2}$ berechnet, was unter der Voraussetzung gilt, daß nur zufällige Fehler vorhanden sind. Obwohl die Streuung nicht von der Anzahl n der gemachten Einzelbestimmungen abhängt, gibt diese Berechnung ihren Wert doch um so genauer, je größer n ist; denn der relative Fehler, mit dem σ so berechnet wird, ist bekanntlich $\pm 1/[2(n-1)]^{1/2}$. Neben dem Relativwert $\sigma/(M_0\mu)$ der so berechneten Streuung ist in den Tab. 2 und 3 auch der mittlere Fehler des Mittelwertes $m = \sigma/\sqrt{n}$ eingetragen. Dieser wird natürlich um so kleiner, je größer n ist. Da näherungsweise $\mu \approx \eta/D$ ist, setzt sich die relative Streuung $\delta(M_0\mu)/(M_0\mu)$, die durch $\sigma/(M_0\mu)$ repräsentiert sein sollte, aus den relativen Streuungen $\delta\eta/\eta$ und $\delta D/D$ wie folgt zusammen

$$\frac{\delta(M_0\mu)}{(M_0\mu)} = \pm \left[\left(\frac{\delta\eta}{\eta} \right)^2 + \left(\frac{\delta D}{D} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Es erhebt sich somit die Frage, wie groß jeder der beiden Beiträge ist und ob durch (8) tatsächlich die relative Streuung $\sigma/(M_0\mu)$ der Größe nach ungefähr richtig wiedergegeben wird oder ob noch andere Fehler dazu beitragen. Zur Beantwortung muß man zunächst wissen, wie die Streuung δD in der Bestimmung von D von den Streuungen $\delta\eta_i$ abhängt, mit denen die Dispersionslinienabstände gemessen sind und wie groß die $\delta\eta_i$ sowie die Streuungen $\delta\eta$ bei der Messung der Dublettabstände η sind.

Die Abhängigkeit der Streuung δD und sofort auch die der Streuungen $\delta\alpha^{(1)}$ und $\delta\alpha^{(2)}$ von den $\delta\eta_i$ erhält man ähnlich wie beim Iterationsverfahren wieder durch eine Variation der Gln. (3), nur daß man jetzt die η_i statt der $(M_i - M_0)$ zu variieren hat. Die Bildung der Variationen wird sehr einfach, wenn man eine Bemerkung von Mattauch und Waldmann¹⁴ benutzt, nach der man durch Vertauschung der η_i mit den $(M_i - M_0)$ in den rechten Seiten der Gln. (3) Ausdrücke erhält, die resp. gleich $D/M_0 \cdot [2(\alpha^{(1)})^2 - \alpha^{(2)}]$, $-D/M_0 \cdot \alpha^{(1)}$ und D/M_0 sind. Mit der Näherung $\mu_i = (A_i - A_0)/A_0$ und der Voraussetzung (6), die, wie schon erwähnt, bei unseren Serien erfüllt ist, erhält man

$$\frac{\delta D}{D} = \pm \frac{1,07}{D} \frac{A_0}{v} \overline{\delta\eta_i}; \quad \delta\alpha^{(1)} = \pm \frac{0,76}{D} \left(\frac{A_0}{v} \right)^2 \overline{\delta\eta_i};$$

$$\delta\alpha^{(2)} = \pm \frac{0,55}{D} \left(\frac{A_0}{v} \right)^3 \overline{\delta\eta_i}. \quad (9)$$

Dabei wurde die noch zu überprüfende Voraussetzung gemacht, daß die Fehler bei der Messung der drei Dispersionslinienabstände einander gleich sind

$$\delta\eta_1 = \delta\eta_2 = \delta\eta_3 = \overline{\delta\eta_i}. \quad (10)$$

Wie zu erwarten, wachsen bei festgehaltenem v die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Koeffizienten D , $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ mit den Massenzahlen, und zwar umso rascher, je höher der Koeffizient ist, und sind im übrigen den Ungenauigkeiten in der Messung der Dispersionslinienabstände proportional.

Zur Ermittlung von $\delta\eta_i$ bzw. $\delta\eta$ wurde folgendermaßen vorgegangen: Bei jedem η_i bzw. η war bereits aus den 4 Einzelwerten der vier Beobachter der Mittelwert gebildet worden. Bezeichnet man nun mit u_k die Abweichungen der 4 Einzelwerte davon, dann ist $\frac{1}{12} \sum_k u_k^2$ ($k=1,2,3,4$) das Quadrat des mittleren Fehlers dieses Mittelwertes. Diesen hatten wir seinerseits wieder bei jeder Aufnahme als Einzelwert für die Bestimmung von D , $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$ bzw. von $(M_0\mu)$ angesehen. Bei jeder Serie von n Aufnahmen sollten daher die Streuungen $\delta\eta_i$ bzw. $\delta\eta$ als mittlere Fehler der einzelnen Aufnahmen durch

$$\delta\eta_i \text{ bzw. } \delta\eta = \pm \sqrt{\frac{\sum_i \left(\frac{1}{12} \sum_k u_k^2 \right)}{(n-1)}} \quad (11)$$

gegeben sein. Dabei ist über i von 1 bis n und über k von 1 bis 4 zu summieren. Das wurde bei 2 Serien durchgeführt und gefunden, daß beim Dublett ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) ($\mu = \text{Mikron}$)

$$\delta\eta_1 = \pm 0,58 \mu, \quad \delta\eta_2 = \pm 0,60 \mu, \quad \delta\eta_3 = \pm 0,57 \mu,$$

$$\text{daher } \overline{\delta\eta_i} = \pm 0,58 \mu; \text{ bzw. } \delta\eta = \pm 0,093 \mu,$$

beim Dublett ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$)

$$\delta\eta_1 = \pm 0,44 \mu, \quad \delta\eta_2 = \pm 0,45 \mu, \quad \delta\eta_3 = \pm 0,40 \mu,$$

$$\text{daher } \overline{\delta\eta_i} = \pm 0,43 \mu; \text{ bzw. } \delta\eta = \pm 0,084 \mu.$$

Wie man sieht, ist Voraussetzung (10) überraschend gut erfüllt. Auch sonst ist das Resultat recht plausibel, da es besagt, daß die einzelnen Ablesungen (Mittel aus 4 Beob.) auf jeder Aufnahme bei jedem der beiden Instrumente auf etwa einen halben Pars der Teilung erfolgte. Vielleicht waren die Aufnahmen für das ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$)-Dublett besser exponiert und die Einstellung auf die Linien etwas leichter, da hier die Streuungen durchwegs etwas kleiner sind als bei der ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$)-Serie. Wegen der annähernd gleichmäßigen Überdeckung des Plattenbereiches durch Dublett- und Dispersionslinien (s. Abb. 5a und d) können für η und D die mittleren Werte der Serien $\overline{\eta} = \frac{1}{2} [\eta(\text{max}) + \eta(\text{min})]$ und $\overline{D} = \frac{1}{4} [y_0(\text{max}) + y_0(\text{min})]$ genommen werden, die aus den Angaben in Tab. 2 zu bilden sind. Mit ihnen und mit den für $\delta\eta_i$ bzw. $\delta\eta$ gefundenen Werten ergeben sich nach Gl. (8) und (9) die Werte der oberen Zeile von Tab. 4. Damit sind die Werte der unteren Zeile zu vergleichen.

Die gute Übereinstimmung der auf verschiedene Weise berechneten relativen Streuungen $\delta(M_0\mu)/(M_0\mu)$ bei beiden Dubletts besagt unserer Ansicht nach, daß die Verteilung der nach unserer Methode ausgewerteten Massendifferenzen $(M_0\mu)$ bzw. die ihrer Abweichungen v_i vom Mittelwert eine normale, d. h. Gaußsche ist. Die Einzelwerte zeigen also nicht etwa eine Abhängigkeit von der Lage auf der Photoplatte, d. h. vom D -Wert oder von der Größe der eingestellten magnetfeldstärke, wie er z. B. bei der Arbeit des einen von uns mit Bönisch⁴ bei mehreren Dublettserien deutlich aufgetreten war. Das bedeutet, daß die Berechnung von σ aus den v_i hier berechtigt ist. Außerdem schließen wir aus der Übereinstimmung, daß neben den Einstell-

fehlern am Mikroskop kaum andere Fehlerursachen anzunehmen sind, die stark ins Gewicht fallen. Dagegen besteht bei den auf beide Arten berechneten Streuungen von $\alpha^{(1)}$ und von $\alpha^{(2)}$ beim ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) eine Diskrepanz von 1 bis 2 Zehnerpotenzen, während sie beim ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$)-Dublett viel geringer wird. Genau das aber war zu erwarten, wie eine Betrachtung von Abb. 5a resp. 5d lehrt. Hier sind u. a. als zweites und drittes Diagramm von unten die Werte von $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ für jede einzelne Aufnahme verzeichnet. Ihre Bestimmung konnte, wie Gl. (9) besagt, wegen der viel kleineren Massenzahl beim ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) viel genauer erfolgen als beim ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$). Auf Abb. 5a ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) erkennt man deutlich, daß, wie schon in der Arbeit von Mattauch und Waldmann¹⁴ vermutet wurde, die Koeffizienten eine geringe Abhängigkeit von der eingestellten Feldstärke haben. (Man hat dazu nach der Bemerkung in § 3 über die Plattenhalterung nur solche Punkte miteinander zu vergleichen, die Aufnahmen auf der gleichen Platte entsprechen; sie sind auf dem untersten Diagramm durch dünne Linien miteinander verbunden.) D. h. aber, daß man streng genommen gar nicht von einem Mittelwert im Sinne der Fehlerrechnung sprechen und erwarten kann, daß die

neben $\delta\eta/\bar{\eta} = 0,34\%$ gerade eben bemerkbar zu machen. Daß die relative Genauigkeit der ($M_0\mu$)-Bestimmung bei allen Dubletts im wesentlichen durch die Größe des mittleren Dublettstandes $\bar{\eta}$ bestimmt war, und mit abnehmendem $\bar{\eta}$ geringer wurde, zeigt Abb. 4. Hier ist $\sigma/(M_0\mu)$ mit seinem zu Beginn dieses Paragraphen erwähnten Fehler als Funktion von μ aufgetragen, das bei jeder Serie als ungefähres Maß für $\bar{\eta}$ gelten kann, da ja alle Serien wegen der vorgegebenen Plattenlage im wesentlichen beim gleichen durchschnittlichen \bar{D} aufgenommen werden mußten. Abb. 4 zeigt deutlich, daß die relative Genauigkeit bei sehr engen Dubletts abnimmt. Daß der Wert für das Dublett ($^4\text{He}_2 - ^{1/2}^{16}\text{O}$) besonders stark nach oben herausfällt, erklärt sich daraus, daß selbst bei Expositionsdauern von 15 min die Linie $^4\text{He}_2$ noch recht unterbelichtet ausfiel und daher die Messung schwierig war. Im übrigen ist aus Abb. 4 ersichtlich, daß wir bei allen Serien erwarten konnten, bei jeder einzelnen Bestimmung einer Massendifferenz ($M_0\mu$) nach unserer Methode nur einen Fehler von 0,6 bis $1,3\%$ zu begehen, ein Resultat, das immerhin bemerkenswert ist, da wir uns ja bemüht hatten, möglichst viele systematische Fehler in zufällige zu verwandeln.

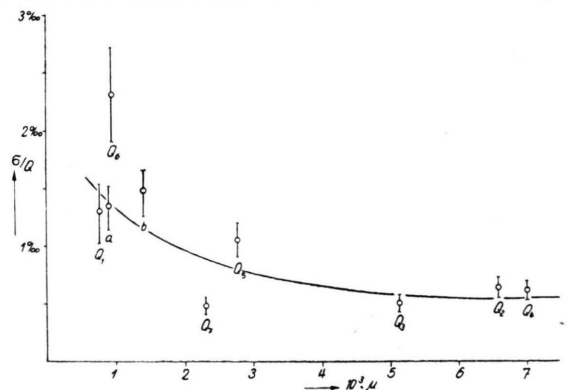
Die Streuungen	$\delta(M_0\mu)/M_0\mu$	$\delta\alpha^{(1)} \cdot 10^3$	$\delta\alpha^{(2)} \cdot 10^3$	$\delta(M_0\mu)/M_0\mu$	$\delta\alpha^{(1)} \cdot 10^3$	$\delta\alpha^{(2)} \cdot 10^3$
bei den Dubletts	$(^1\text{H}_2 - ^2\text{D})$			$(^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O})$		
berechn. aus den u_i	$\pm 1,17\%$	$\pm 0,017$	$\pm 0,025$	$\pm 0,35\%$	$\pm 0,78$	$\pm 9,3$
Abweichungen v_i	$\pm 1,31\%$	$\pm 0,34$	$\pm 1,95$	$\pm 0,48\%$	$\pm 2,0$	± 17

Tab. 4. Zur Berechnung der Fehler.

Abweichungen von ihm eine normale Verteilung zeigen sollen. Aus letzteren sind aber die Werte der zweiten Zeile von Tab. 4 — unberechtigtweise — berechnet worden. (Wenn wir im vorigen Paragraphen mit diesen Mittelwerten operierten, so war dies trotzdem berechtigt, da uns dort nur durchschnittliche Werte für die Berechnung der systematischen Fehler bei der $M_0\mu$ -Bestimmung interessierten.) Beim ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$) fällt dagegen wegen der 8-mal größeren Massenzahl nach Gl. (9) die Genauigkeit der Bestimmung von $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ um fast 2 bis 3 Zehnerpotenzen schlechter aus. Ein Gang mit der Feldstärke ist daher wegen der großen Fehler nicht mehr zu erkennen, und ihre Verteilung nähert sich praktisch der normalen. In den obersten Diagrammen der Abb. 5 sind außerdem bei jeder Serie zum Vergleich die Abweichungen v_i der einzelnen ($M_0\mu$)-Werte von ihrem Mittelwert angegeben. Ein Gang oder eine sonstige Abhängigkeit von D ist hier nirgends wahrzunehmen.

Zur Frage, in welchem Maße die beiden Summanden unter der Wurzel in Gl. (8) zum Gesamtfehler beitragen, ist zu sagen, daß der Fehler der η -Messung trotz der hohen Ablesegenauigkeit im Meß-Mikroskop — wenigstens bei kleinen Massenzahlen — noch immer stark überwiegt. Beim ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) ist $\delta D/\bar{D} = 0,012\%$ gegenüber $\delta\eta/\bar{\eta} = 1,17\%$ vollständig zu vernachlässigen; beim ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$) beginnt sich $\delta D/\bar{D} = 0,085\%$

In den Tab. 2 und 3 ist ferner, wie schon erwähnt, der mittlere Fehler des Mittelwertes $m = \sigma/\sqrt{n}$ aufgeführt. Neben seinem Relativwert macht sich derjenige des Eichfaktors ($0,013\%$ nach § 4) kaum bemerkbar. Bei zwei Dubletts mußten wir aber die im vorigen

Abb. 4. Die relative Streuung σ/Q der Dublettswerte.

Paragraphen besprochenen systematischen Fehler berücksichtigen, die von der ($M_0\mu$)-Bestimmung mit zu wenig Dispersionslinien herrühren. Das Dublett ($^2\text{D}_2 - ^4\text{He}$) war nur mit zwei Dispersionslinien gemessen wor-

den und konnte daher noch mit einem relativen Fehler von der Größe $|\alpha^{(2)}\mu_1\mu_2|$ behaftet sein. Wir berücksichtigten ihn durch Erhöhung des Fehlers unter der Annahme, daß $|\alpha^{(2)}|$ hier wohl auch nicht größer gewesen sein wird als bei den anderen Serien. Analog wurde beim Dublett ($^1\text{H}_2$ — ^2D) verfahren, bei dessen Bestimmung wir uns noch eine vierte Dispersionslinie gewünscht hätten. Die Ermittlung aus drei Dispersionslinien geschieht daher mit einem relativen Fehler von $|\alpha^{(3)}\mu_1\mu_2\mu_3|$. Mit der Annahme $|\alpha^{(3)}| \approx |\alpha^{(2)}|$ wurde auch dieser Fehler erhöht. Unter q_I in Tab. 2 sind somit die endgültigen Werte der mittleren Fehler der Mittelwerte Q_I zu verstehen.

Schließlich muß noch kurz bemerkt werden, wie die Berechnung der Fehlerquadrate bei den am Schluß des vorigen Paragraphen erwähnten dritten Massendifferenzen von Triplets vorgenommen wurde. Sie kann nicht einfach durch Summierung der Fehlerquadrate der beiden in den Tab. 2 und 3 aufgeführten Massendifferenzen geschehen, da das gewöhnliche Fehlerfortpflanzungsgesetz nur für voneinander unabhängige Messungen gilt; es müssen vielmehr die v_i der dritten Massendifferenzen als Summe resp. Differenz der Einzelabweichungen der beiden anderen Massendifferenzen gebildet und mit ihnen die Fehlerquadrate gerechnet werden. Die so erhaltenen mittleren Fehler der Mittelwerte sind für $(Q_4 - Q_5):m = 3,2 \mu\text{ME}$ und für $(c + d):m = 16 \mu\text{ME}$.

§ 7. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Auswertungen der Messungen sind in den Tab. 2 und 3, sowie in den Abb. 5a bis 5f angegeben. In den Abb. 5 sind in Abhängigkeit von y_0 für jede Aufnahme übereinander abwechselnd durch Kreise und Kreuze markiert: Die Werte der Differenz $\delta = D - \frac{1}{2}y_0$ des Dispersionskoeffizienten gegenüber seinem Idealwert, die Werte der höheren Koeffizienten $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$, die des Auflösungsvermögens M/dM und schließlich die Abweichungen $v_i = (M_0\mu)_i - (\overline{M_0\mu})$ der einzelnen Massendifferenzen gegenüber ihrem Mittelwert. Die Abb. 5a bis 5f umfassen alle als eigentliche Meßserien hergestellten Dublettserien, soweit sie mit drei Dispersionslinien ausgewertet wurden, mit Ausnahme derjenigen von ($^4\text{He}_2$ — $^{1/2}^{16}\text{O}$), die, wie erwähnt, nur einen engen Plattenbereich umspannte. Die in § 3 noch erwähnten und in Tab. 3 aufgeführten Triplets bei den Massenzahlen $A=16$ und $A=15$ gehörten nicht eigentlichen Meßserien an, sondern dienten einer späteren Kontrolle. Für das Dublett ($^4\text{He}^2\text{D}$ — $^{1/2}^{12}\text{C}$) gelten bis auf die v_i die gleichen Daten, die in Abb. 5c für das Dublett ($^2\text{D}_3$ — $^{1/2}^{12}\text{C}$) wiedergegeben sind; beide sind ja Teile des gleichen Triplets ($^2\text{D}_3$ — $^4\text{He}^2\text{D}$ — $^{1/2}^{12}\text{C}$) und

wurden mit den gleichen Dispersionslinien ausgewertet. Beim Dublett ($^2\text{D}_2^1\text{H}$ — $^4\text{He}^1\text{H}$), das, wie erwähnt, jeweils auf den gleichen Aufnahmen lag wie das eben besprochene Triplett, fand keine gesonderte Ausmessung der Linienbreite statt; das Diagramm M/dM fehlt daher auf Abb. 5b. In den Tab. 2 und 3 sind die mittleren Werte der Abweichungen der Koeffizienten $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ von ihren Idealwerten sowie der Mittelwert des Auflösungsvermögens $\overline{M/dM}$ aufgeführt.

Für die Berechnung von δ wurde die Differenz $y_0 = y_B - \eta_B$ (s. Abb. 1) zwischen der Koordinate y_B und der Ablesung η_B auf dem Komparator gebildet. Bei allen Serien wurde willkürlich $y_B = 31,75000 \text{ cm}$ gesetzt; diese Größe konnte ja nur aus Abmessungen an der Apparatur selbst gewonnen werden und ist höchstens auf 0,01 bis 0,02 cm genau bekannt. Alle δ -Werte können daher um den gleichen in dieser Größenordnung liegenden Betrag erhöht oder erniedrigt werden. Aus der Größe der δ -Werte kann daher nur geschlossen werden, daß D von seinem Idealwert um weniger als 0,1 cm abweicht. Ihrer relativen Lage nach sind jedoch die Punkte der δ -Diagramme viel genauer vergleichbar, besonders wenn sie sich auf Aufnahmen der gleichen Platte beziehen. Letztere sind in den beiden Fällen der Abb. 5a und 5d, bei denen die Aufnahmen nur auf 4 resp. 3 Platten lagen, durch dünne Linien miteinander verbunden. Wenn der Dispersionskoeffizient D nicht von y_0 resp. der eingestellten Magnetfeldstärke H abhängt — und diese Voraussetzung wurde in den bisherigen Arbeiten stets gemacht — sollte nach Mattau und Waldmann¹⁴ bei jeder Serie die Neigung $(\partial\delta/\partial y_0)_M$ durch $-2(\alpha^{(1)} - \frac{1}{4})$ gegeben sein. In allen δ -Diagrammen wurden daher Gerade mit der aus den Tab. 2 und 3 entnommenen Neigung $-2(\overline{\alpha^{(1)}} - \frac{1}{4})$ eingezeichnet. Letztere ist überall positiv, da bei allen Serien $\overline{\alpha^{(1)}}$ unter seinem Idealwert liegt. Abb. 5a für ($^1\text{H}_2$ — ^2D) zeigt jedoch sehr deutlich, daß die Neigung der durch die Verbindung von Aufnahmen auf der gleichen Platte entstehenden Kurven größer ist, als die der eingezeichneten Geraden. Dieser Unterschied der Neigungen scheint mit zunehmender Massenzahl des Dubletts abzunehmen und vielleicht sogar beim ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4$ — ^{16}O) (Abb. 5d) sein Vorzeichen zu wechseln. Auf alle Fälle beweist das, daß trotz aller Bemühungen um die Abschirmung des Streufeldes eine Abhängigkeit des Dispersionskoeffizienten von der magnetischen Feldstärke vorhanden war, deren

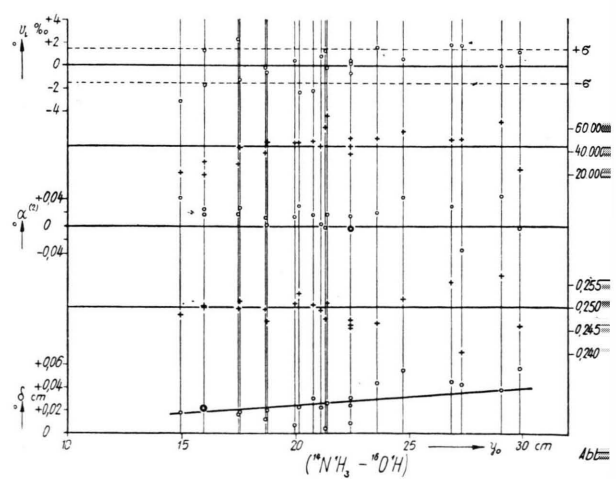
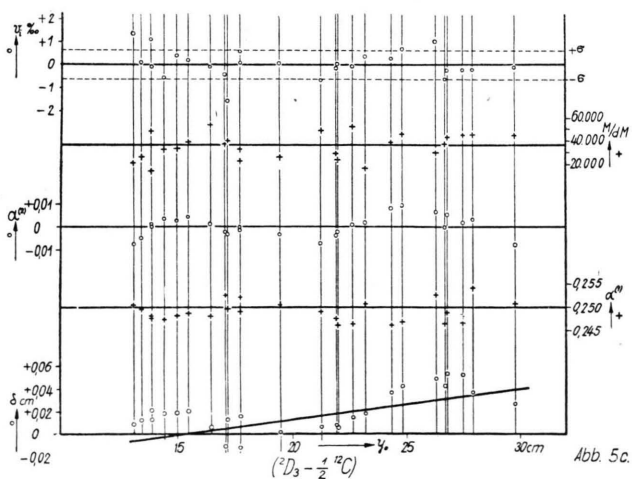
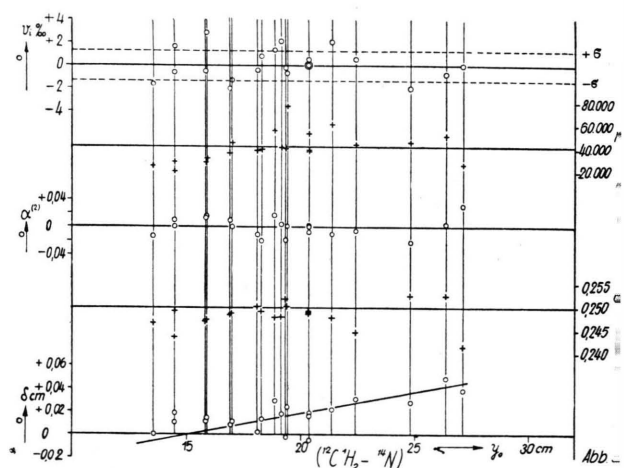
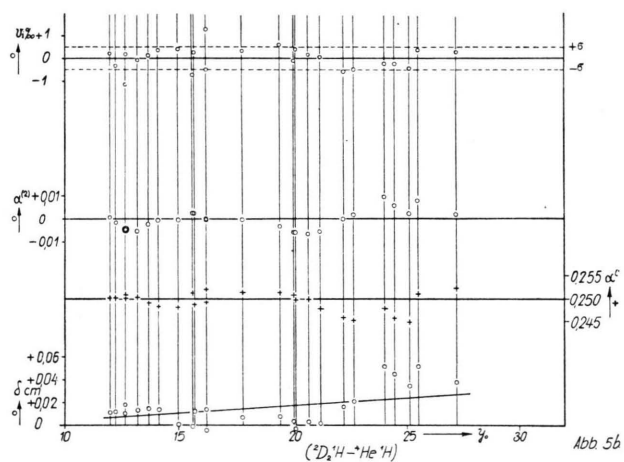
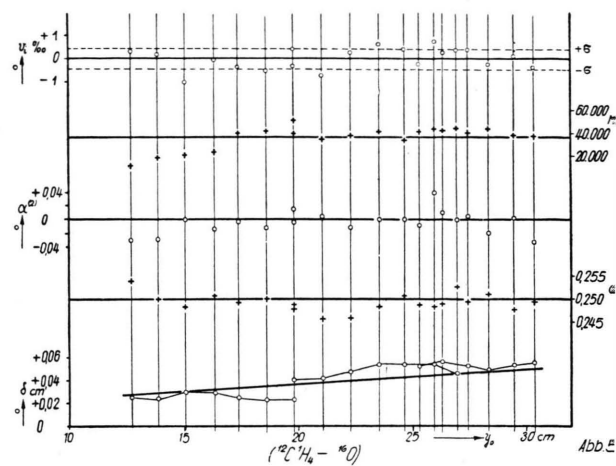
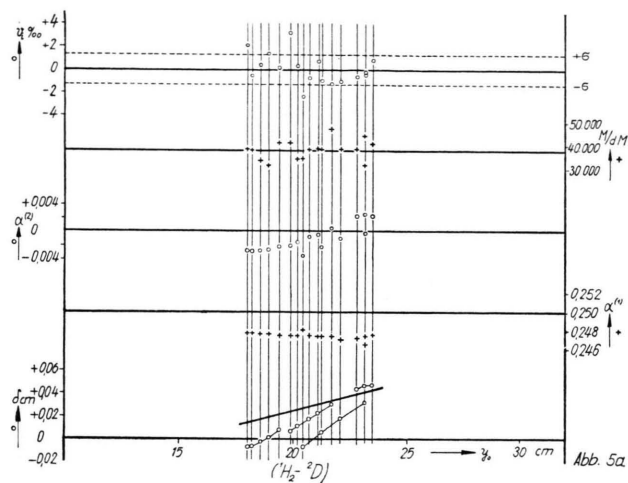


Abb. 5. Ergebnisse der Auswertung der einzelnen Messungen.

Betrag nach Mattauch und Waldmann¹⁴ für unseren Massenspektrograph aus

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial y_0}\right)_M + 2 \left(\alpha^{(1)} - \frac{1}{4}\right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln M}\right)_{y_0}$$

berechnet werden kann. Der Wert des Dispersionskoeffizienten D für eine bestimmte Feldstärke, durch die eine bestimmte Masse auf die Stelle y_0 der Platte gebracht wird, kann somit nicht ohne weiteres für andere Massen verwendet werden, die durch andere Feldstärken auf die gleiche Stelle y_0 gelangen. Gerade das ist aber bei den älteren Arbeiten geschehen und erklärt die in § 1 erwähnten systematischen Fehler, die bei der Auswertung von Dubletts bei kleinen Massenzahlen aufgetreten sind.

dublett Q_6 , dessen genaue Ausmessung hier zum ersten Male erfolgte, die Masse von ^4He als erste an den Standard anschließt. Beide Berechnungsarten ergeben Werte, die miteinander durchaus verträglich sind, wie die Fehlerangaben zeigen, die jeweils die Wurzeln aus den Summen der Fehlerquadrate darstellen. Durch kleine innerhalb der Fehlerangaben bleibende Verbesserungen ($Q_I^* - Q_I$), die die Werte Q_I der Tab. 2 in Q_I^* ändern, wird man erreichen können, daß beide Wege der Berechnung zum gleichen Resultat führen. Aus der Tatsache, daß die Differenzen a)–b) überall positiv ausfallen, kann man bereits schließen, daß man wahrscheinlich Q_6 etwas zu vergrößern, die meisten anderen

Zwei verschiedene Berechnungsmöglichkeiten der Massenüberschüsse	mME \pm μME	Differenz a)–b) in μME
a) $(^1\text{H} - 1) = \frac{3}{8} Q_1 + \frac{1}{8} Q_4 + \frac{1}{16} Q_7$ b) „ = $\frac{1}{2} Q_1 + \frac{1}{4} Q_3 + \frac{1}{8} Q_6$	+ 8,146.4 \pm 0,7 + 8,144.8 \pm 0,9	+ 1,6 \pm 1,2
a) $(^2\text{D} - 2) = -\frac{1}{4} Q_1 + \frac{1}{4} Q_4 + \frac{1}{8} Q_7$ b) „ = $\frac{1}{2} Q_3 + \frac{1}{4} Q_6$	+ 14,745.6 \pm 1,4 + 14,742.3 \pm 1,7	+ 3,3 \pm 2,2
a) $(^4\text{He} - 4) = -\frac{1}{2} Q_1 + \frac{1}{2} Q_4 + \frac{1}{4} Q_7 - Q_3$ b) „ = $\frac{1}{2} Q_6$	+ 3,883.8 \pm 3,7 + 3,877.2 \pm 2,3	+ 6,6 \pm 4,3
a) $(^{12}\text{C} - 12) = -\frac{3}{2} Q_1 - \frac{1}{2} Q_4 + \frac{3}{4} Q_7$ b) „ = $-2 Q_5 + Q_3 + \frac{3}{2} Q_6$	+ 3,822.9 \pm 3,9 + 3,811 \pm 10,	+ 11,9 \pm 11,
Relationen zwischen den Meßwerten, die 0 ergeben sollten:		μME
(1) $Q_2 - Q_3$		– 1,5 \pm 5,3
(2 a) $Q_4 - (Q_3 + Q_5)$ (2 b) $Q_4 - (Q_2 + Q_5)$		+ 3,9 \pm 6,7 + 5,3 \pm 7,7
(3 a) $Q_7 - 2(Q_1 + Q_3 - Q_5 + Q_6)$ (3 b) $Q_7 - 2(Q_1 + Q_4 - Q_5 + Q_6)$		+ 18,7 \pm 12,8 + 11,0 \pm 19,2

Tab. 5. Überprüfung der Meßergebnisse auf ihre Übereinstimmung.

Durch die in Tab. 2 zusammengefaßten Meßergebnisse von 7 voneinander unabhängigen Massendifferenzen Q_1 bis Q_7 sind die 4 Massenüberschüsse von ^1H , ^2D , ^4He und ^{12}C überbestimmt und können auf verschiedene Arten aus ihnen berechnet werden. Zwei dieser Berechnungsmöglichkeiten wurden in Tab. 5 unter a) und b) für jeden Massenüberschuß aufgeführt, die so ausgesucht wurden, daß sie möglichst kein Dublett gemeinsam haben; nur bei der Berechnung von $(^1\text{H} - 1)$ geht das Dublett ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) beide Male ein. Die Berechnungsart a) liefert in der üblichen Weise mit den 3 Astonischen Grunddubletts Q_1 , Q_4 , Q_7 zunächst die Massenüberschüsse von ^1H , ^2D und ^{12}C , während b) über das Schlüssel-

Massendifferenzen dagegen etwas zu verkleinern hat. Den eindeutigen Weg zur Anbringung dieser Verbesserungen sowie zur Berechnung der Massenüberschüsse samt ihren Fehlern liefert die Ausgleichsrechnung, die wir im nächsten Paragraphen durchführen.

Eine Ausgleichsrechnung hat aber nur dann einen Sinn, wenn man sich vorher davon überzeugt hat, daß die auszugleichenden Meßergebnisse miteinander verträglich sind. Das geschieht am besten folgendermaßen: Da die 7 Massendifferenzen Q_1 bis Q_7 nur 4 Massen bestimmen, müssen zwischen ihnen 3 voneinander unabhängige lineare Relationen erfüllt sein. Diese Relationen schreibt man am besten

so, daß auf den rechten Seiten 0 steht. Ihre Aufstellung ist ebenso willkürlich wie die Berechnung der Massenüberschüsse, da jede Linearkombination zweier solcher Relationen eine neue ergeben muß. In Tab. 5 erfolgte ihre Aufstellung so, daß die Kombinationen (2) und (3) zugleich in übersichtlicher Weise Überprüfungen der beiden wichtigen Aston'schen Grunddoublets Q_4 und Q_7 ergeben. Einsetzen der experimentell gefundenen Werte Q_1 bis Q_7 in diese Relationen ergibt natürlich kleine Residuen. Diese sowie die Wurzeln aus den Fehlerquadratsummen sind ebenfalls in Tab. 5 angegeben; und zwar unterscheiden sich (3a) und (3b) in der Weise, daß einmal die Relation mit der kleinsten Fehlerquadratsumme, das andere Mal eine mit einem möglichst kleinen Residuum aufgesucht wurde. Ein Vergleich der Residuen mit den Fehlerangaben zeigt, daß unsere Meßergebnisse Q_1 bis Q_7 gut miteinander verträglich sind und zum Ausgleich zugelassen werden dürfen.

Zuvor müssen wir aber feststellen, daß unsere in Tab. 3 zusammengefaßten Versuche, den Massenüberschuß von ^{14}N durch mehr als eine Dublett-messung sicherzustellen, fehlgeschlagen sind, ohne daß wir bis jetzt imstande wären, dafür einen plausiblen Grund anzugeben. Die Summe der beiden Massendifferenzen a und b sollte Q_7 ergeben; doch ist $Q_7 - (a + b) = + (59 \pm 9) \mu\text{ME}$. Mindestens eines der beiden Doublets ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$) oder ($^{14}\text{N}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O}^1\text{H}$), die, wie schon erwähnt, beide jeweils immer auf den gleichen Aufnahmen vorhanden waren und die außerdem zwei Dispersionslinien gemeinsam hatten, war demnach um ca. $60 \mu\text{ME}$ zu klein gemessen worden. Bei einem mittleren Auflösungsvermögen von $M/dM = 40000$ ist bei einer mittleren Masse von $M = 16 \text{ ME}$ die Linienbreite ausgedrückt in ME gegeben durch $dM = 400 \mu\text{ME}$. Die Diskrepanz entspricht also $0,15 \cdot dM$. Davon, daß die Diskrepanz durchaus reell ist, soll Abb. 6 überzeugen. Hier sind als Kreise (linker Ordinatenmaßstab) die Einzelwerte von ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$) und als Kreuze (rechter Ordinatenmaßstab) diejenigen von ($^{14}\text{N}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O}^1\text{H}$) aufgetragen. Die Summe beider Ordinaten ergibt jeweils unseren Wert von Q_7 . Trotz der Abweichungen der Einzelwerte von den Mittelwerten erkennt man deutlich die Trennung in die zwei Gruppen. Wir versuchten deshalb aus älteren Platten Dublettserien zusammenzustellen, die diese beiden Massendifferenzen überprüfen sollten. An einer Serie von 19 Triplets bei $A = 16$, an die aber in bezug auf Auflösungsvermögen und Intensitäts-

gleichheit der Linien nicht mehr die früheren Anforderungen gestellt werden konnten, wurden die in Tab. 3 aufgeführten Massendifferenzen $c = (^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{14}\text{N}^1\text{H}_2)$ und $d = (^{14}\text{N}^1\text{H}_2 - ^{16}\text{O})$ ausgemessen. Die letztere gab gerade die gewünschte Erhöhung $d - b = + (62 \pm 15) \mu\text{ME}$, so daß d kombiniert mit a die Relation $Q_7 - (a + d) = - (3 \pm 14) \mu\text{ME}$ sehr gut erfüllt; jedoch lag c nun um praktisch den gleichen Betrag unter a , denn $a - c = + (61 \pm 8) \mu\text{ME}$, so daß $Q_7 - (c + d) = + (58 \pm 16) \mu\text{ME}$ wurde. Auch die Ausmessung einer kleinen Serie von Triplets bei $A = 15$ zeigte wieder Diskrepanzen von etwa dem gleichen Betrage. Die Massendifferenz $e = (^{12}\text{C}^1\text{H}_3 - ^{14}\text{N}^1\text{H})$ lag wieder um etwa den gleichen Betrag unter a , denn $a - e = + (70 \pm 11) \mu\text{ME}$, so daß c und e fast die gleichen tiefen, mit Q_7 in keiner Weise verträglichen Massendifferenzen ergaben. Die zweite Massendifferenz dieses Triplets $f = (^{12}\text{C}^1\text{H}_3 - \frac{1}{2} ^{14}\text{N}^1\text{H}^1\text{O})$ sollte gleich $\frac{1}{2} [(^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}) + (^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N})]$ sein.

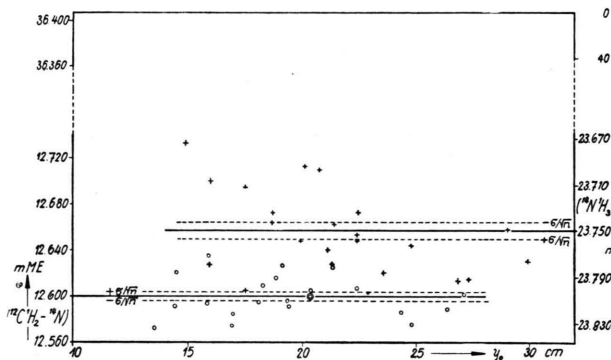


Abb. 6. Graph. Darstellung der Diskrepanz zwischen den Meßwerten der Doublets ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$) und ($^{14}\text{N}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O}^1\text{H}$), deren Summe jeweils den für ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$) gemessenen Wert ergeben sollte.

Wir erhalten $f - \frac{1}{2} (Q_7 + a) = + (15 \pm 9) \mu\text{ME}$, jedoch $f - \frac{1}{2} (Q_7 + c) = + (45 \pm 9) \mu\text{ME}$ und $f - \frac{1}{2} (Q_7 + e) = + (49 \pm 10) \mu\text{ME}$. Unter der mit dem Fehler von f verträglichen Annahme, daß f um etwa $15 \mu\text{ME}$ zu groß gemessen wurde, erhalten wir also wieder nur mit dem Wert a für die Massendifferenz ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$) Übereinstimmung, während die Werte c und e sich abermals um etwa $60 \mu\text{ME}$ zu klein herausstellen. Mit unserem durch die Relation (3) von Tab. 5 bestätigten Wert von Q_7 sind daher von Tab. 3 nur die Massendifferenzen a und d verträglich. Für die weitere Rechnung haben wir nur a zurückbehalten, da, wie schon erwähnt, die Messung von d nicht die gleiche Genauigkeit beanspruchen kann. Wie sich im nächsten Paragraphen zeigen wird, gibt auch

nur dieser Wert Übereinstimmung mit Messungen der Reaktionswärmen von Kernreaktionen, während b , c und e Widersprüche im Betrage von ca. 55 keV ergeben würden.

Der hier gefundene Tatbestand läßt sich kurz durch die Arbeitshypothese zusammenfassen, daß sowohl beim Dublett bei $A=17$, wie bei den Triplets bei $A=16$ und $A=15$ bei je einer Linie, nämlich bei $^{14}\text{N}^1\text{H}_3$ bzw. bei $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$ und bei $^{14}\text{N}^1\text{H}$ der Schwerpunkt um ca. $60 \mu\text{ME} = 0,15 \cdot dM$ zu kleineren Massen verschoben war. Eine Ursache für eine solche Verschiebung können wir jedoch nicht angeben. Sie kann nicht in einer der von Ewald¹⁵ gefundenen Fehlerursachen gesucht werden, gegen die, wie erwähnt, alle Vorsichtsmaßnahmen getroffen worden waren. Auch schwache, unaufgelöste Begleiter, die den Linienschwerpunkt auf die Seite leichter Massen verschoben haben sollten, sind schwer denkbar. Die nächsten Begleiter wären solche, bei denen H_2 durch ^2D ersetzt ist. Das wäre nur bei den beiden zuerst genannten Linien möglich und die Begleiter hätten gut aufgelöst sein sollen, da ihr Abstand ca. $4 \cdot dM$ beträgt. Eine Verschiedenheit der Eindringtiefe der Ionen in die photographische Emulsion hätte wegen des unter 45° erfolgenden Einfalls der Strahlen auf die Platte zu Fehlern in dieser Größe Veranlassung geben können. Ein diesbezüglicher Vergleich beider Dublettlinien, die an einer Anzahl von Dubletts unter hochauflösenden Objektiv vorgenommen wurde, verlief bis jetzt noch ergebnislos. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß man Differenzen der obengenannten Größe bei Kontrollmessungen auch in den neueren Arbeiten immer wieder aufzeigen kann, wenn sie auch vielfach in den Fehlerangaben untergehen.

§ 8. Resultate der Ausgleichsrechnung

Die Berechnung von n Massenüberschüssen aus N experimentell gemessenen Dublettwerten $Q_I \pm q_I$ ist, wenn $N > n$ ist, eine Aufgabe der Ausgleichsrechnung. Im folgenden sollen die hierfür benötigten Formeln zusammengestellt werden¹⁷. Die Aufstellung ausgeglichener Werte $Q_I^* \pm q_I^*$ hat so zu erfolgen, daß Widersprüche verschwinden, d. h. daß jede Rechenmöglichkeit zu denselben ausgeglichenen

Massenüberschüssen $M_i^* \pm m_i^*$ führt und dabei die Verbesserungen $(Q_I^* - Q_I)$ um so kleiner ausfallen, je kleiner die Fehler q_I sind. Nach der Methode der vermittelnden Beobachtungen geht man so vor, daß man, was immer eindeutig möglich ist, mit Hilfe einfacher und bekannter Zahlenfaktoren κ die gemessenen Q -Werte durch die Massenüberschüsse der beteiligten Nukleide ausdrückt. Für die letzteren werden Näherungswerte $M_i^{(0)}$ als bekannt vorausgesetzt. Es ist also

$$Q_I^* = \sum_i \kappa_{Ii} M_i^* \text{ und } Q_I^{(0)} = \sum_i \kappa_{Ii} M_i^{(0)}; \\ (i = 1, 2, \dots, n; I = 1, 2, \dots, N). \quad (12)$$

Der Gaußschen Forderung

$$\sum_I (Q_I^* - Q_I)^2 q_I^{-2} = \text{Minimum} \quad (13)$$

ist genügt, wenn die n Massenüberschüsse die n Bedingungen

$$\sum_k a_{ik} (M_k^* - M_k^{(0)}) = \lambda_i \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (14)$$

erfüllen, wobei zur Abkürzung $a_{ik} = \sum_I \kappa_{Ii} \kappa_{Ik} q_I^{-2}$

und $\lambda_i = \sum_I \kappa_{Ii} (Q_I - Q_I^{(0)}) q_I^{-2}$ gesetzt ist. Aus (14)

sind die M_i^* zu berechnen. Bezeichnet a_{ik}^{-1} die zu a_{ik} inverse Matrix, dann sind die gesuchten ausgeglichenen Werte der Massenüberschüsse und ihre mittleren Fehler gegeben durch

$$M_i^* = M_i^{(0)} + \sum_k a_{ik}^{-1} \lambda_k \text{ und } m_i^{*2} = a_{ii}^{-1}. \quad (15)$$

Der mittlere Fehler q^* irgendeiner Linearkombination $Q^* = \sum_i \kappa_i M_i^*$ der Massenüberschüsse M_i^* ist nach dem verallgemeinerten Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$q^{*2} = \sum_{i,k} \kappa_i \kappa_k a_{ik}^{-1} \quad (16)$$

oder aus der dimensionslosen Korrelationsmatrix

$$c_{ik} = a_{ik}^{-1} / (a_{ii}^{-1} a_{kk}^{-1})^{1/2}, \quad c_{ii} = 1 \quad (17)$$

nach

$$q^{*2} = \sum_{i,k} \kappa_i \kappa_k c_{ik} m_i^* m_k^* \quad (18)$$

zu berechnen. Wir erwähnen noch, daß, Gaußsche Verteilung der wahren Fehler der Q_I vorausgesetzt, für den Wert des Minimums aus (13) gelten soll

$$\sum_I (Q_I^* - Q_I)^2 q_I^{-2} = N - n. \quad (19)$$

Diese Beziehung ermöglicht nach Durchführung des Ausgleichs eine Prüfung, ob die mittleren Fehler q_I richtig angenommen waren. Das Verhältnis $(N - n)$ zum Wert des Gaußschen Minimums (13) spielt

¹⁷ Vgl. F. R. Helmert, Ausgleichsrechnung, 3. Aufl., Leipzig 1924; L. Waldmann, Z. Naturforschg. **4a**, 226 [1949]. Herrn Professor Waldmann möchten wir für seine Ratschläge bei der Durchführung der Ausgleichsrechnung herzlichst danken.

daher die gleiche Rolle wie das von der Bildung des gewöhnlichen gewichteten Mittelwertes von Beobachtungen der gleichen Größe her bekannte Verhältnis des mittleren Fehlers *nach* dem Ausgleich zu demjenigen *vor* dem Ausgleich (in der amerikanischen Literatur ratio of external to internal consistency genannt). Je näher es zu 1 liegt, desto richtiger war die Beurteilung der Q_I durch ihre Fehler q_I , m. a. W. desto größere Berechtigung hatte der Ausgleich und desto mehr Vertrauen wird man seinen Resultaten entgegenbringen.

Außer den in den Ausgleich aufgenommenen Werten sollen noch andere (sekundäre) Beobachtungswerte Q vorliegen, aus denen sich weitere (sekundäre) Massenüberschüsse ergeben. Will man den Fehler einer beliebigen Linearkombination berechnen, in der neben den ausgeglichenen Massen diese sekundären Größen auftreten, so hat man diese Linearkombination zunächst eindeutig durch

0,5 ppm (Teile in einer Million). Die Korrelationsmatrix c_{ik} von Gl. (17) lautet numerisch:

$$c_{ik} = \begin{pmatrix} {}^1\text{H}^* & {}^2\text{D}^* & {}^4\text{He}^* & {}^{12}\text{C}^* \\ 1 & +0,771 & +0,247 & -0,175 \\ & 1 & +0,364 & +0,0044 \\ & & 1 & +0,185 \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^1\text{H}^* \\ {}^2\text{D}^* \\ {}^4\text{He}^* \\ {}^{12}\text{C}^* \end{pmatrix} \quad (20)$$

Damit wurden zunächst mit Hilfe von (18) die ausgeglichenen Werte $Q_I^* \pm q_I^*$ der von uns gemessenen Massendifferenzen und ihre mittleren Fehler berechnet, die in den ersten Zeilen von Tab. 7 aufgeführt sind. Ein Vergleich mit Tab. 2 zeigt, daß die Änderungen ($Q_I^* - Q_I$) sehr klein waren. Es ist sogar fast überall $|Q_I^* - Q_I| < |q_I|$, was deshalb befriedigend ist, weil der Ausgleich sozusagen nur eine letzte Politur der Meßergebnisse darstellen soll. Die Fehler q_I^* der ausgeglichenen Massendifferenzen ergeben sich, wie es sein soll, überall etwas geringer als die q_I . Für das Gaußsche Minimum er-

	(${}^1\text{H}^* - 1$)	(${}^2\text{D}^* - 2$)	(${}^4\text{He}^* - 4$)	(${}^{12}\text{C}^* - 12$)	(${}^{14}\text{N} - 14$)	
Vorliegende Arbeit	8,145.9	14,744.4	3,879.7	3,823.1	7,515.0	mME
	$\pm 0,5$	$\pm 0,9$	$\pm 1,6$	$\pm 3,3$	$\pm 4,9$	μME
	7,585.2	13,729.4	3,612.6	3,559.9	6,997.7	MeV
	$\pm 0,5$	$\pm 0,8$	$\pm 1,4$	$\pm 3,1$	$\pm 4,5$	keV
Differenzen der Werte von Tab. 1 gegenüber den obigen Werten						
Bainbridge-Bericht	$-17,6 \pm 2,8$	$-25,8 \pm 5,6$	$-29, \pm 32,$	$+33, \pm 15,$	$+21, \pm 23,$	} μME
Ewald (1950/51)	$-5, \pm 2,$	$-12, \pm 4,$	$-20, \pm 12,$	$-16, \pm 12,$	$+10, \pm 16,$	
Nier et al. (1951)	$0, \pm 3,$	$-4, \pm 6,$	$-12, \pm 15,$	$+19, \pm 5,$	$+33, \pm 16,$	
Ogata et al. (1953)	$-1, \pm 2,$	$-3, \pm 3,$	$-1, \pm 9,$	$+21, \pm 7,$	$+35, \pm 7,$	
Li et al. (1951)	$-4, \pm 3,$	$-9, \pm 6,$	$-7, \pm 15,$	$-19, \pm 17,$	$0, \pm 12,$	

Tab. 6. Die Werte der Massenüberschüsse nach dem Ausgleich.

die ausgeglichenen Massen und die sekundären Q -Werte darzustellen (sekundäre Massenüberschüsse dürfen nicht explizite auftreten) und sodann das Fehlerquadrat für die Kombination der ausgeglichenen Massenüberschüsse nach Gl. (16) oder (18) zu berechnen und dazu die Summe der Fehlerquadrate der außerdem noch eingehenden sekundären Q -Werte zu addieren.

Die durch den Ausgleich der Beobachtungswerte $Q_I \pm q_I$ von Tab. 2 gewonnenen Werte $M_i^* \pm m_i^*$ für die Massenüberschüsse und ihre Fehler von ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{D}$, ${}^4\text{He}$ und ${}^{12}\text{C}$ sind in Tab. 6 wiedergegeben. Hier und für Tab. 7 wurde der Umrechnungsfaktor 1 mME = $0,931.162 \pm 0,000.024$ MeV benutzt¹⁸. In bezug auf die Nukleidengewichte beträgt m^* nur etwa 0,3 bis

hielten wir $\sum_I (Q_I^* - Q_I)^2 q^{-2} = 3,27$. Da in unserem Falle $N - n = 3$, ist der gesuchte Quotient gleich 0,92, also praktisch gleich 1.

Aus unseren ausgeglichenen Massenüberschüssen ergeben sich sofort auch die in Tab. 7 aufgeführten Bindungsenergien des ${}^{12}\text{C}$ -Kerns gegenüber 3 α -Teilchen, des ${}^{16}\text{O}$ -Kerns gegenüber 4 α -Teilchen und die des letzten α -Teilchens im ${}^{16}\text{O}$ -Kern. Aus ihnen erhält man ferner die für die Berechnung von Reaktionsenergien nützlichen Massendifferenzen zwischen Geschoß- und Trümmer-Teilchen. Sie sind dazu einfach zu den Differenzen der Massenüber-

¹⁸ Siehe J. W. M. Du Mond u. E. R. Cohen, Rev. Mod. Phys. **25**, 691 [1953].

schüsse von Anfangs- und End-Produkt der Kernreaktion zu addieren. Die Fehler ergeben sich überall aus der angegebenen Linearkombination nach Gl. (18). Nun folgt in Tab. 7 die Berechnung des Massenüberschusses von ^{14}N sowie der Reaktionsenergien der Prozesse $^{14}\text{N}(\text{d}, \alpha)^{12}\text{C}$ und $^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha)^{14}\text{N}$ mit Hilfe der nicht im Ausgleich verwendeten Massendifferenz $a = (^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N})$. Für die Fehlerberechnung sind die Linearkombinationen wie erwähnt so zu schreiben, daß sie neben den ausgeglichenen Massenüberschüssen nur a enthalten. Während die Reaktionsenergie von $^{14}\text{N}(\text{d}, \alpha)^{12}\text{C}$ mit neueren Methoden noch nicht gemessen worden ist

(alte Werte aus Reichweitmessungen¹⁹ ergaben in MeV: $13,40 \pm 0,15$ und $13,39 \pm 0,08$), finden sich in der neueren Literatur eine Reihe von Bestimmungen der Reaktionsenergie von $^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha)^{14}\text{N}$, nämlich in MeV: $(3,112 \pm 0,006)^{20}$, $(3,119 \pm 0,005)^{10}$, $(3,113 \pm 0,003)^{21}$ und $(3,119 \pm 0,005)^{22}$, die alle mit magnetischer bzw. elektrischer Ablenkung der Geschöß- und Trümmer-Teilchen durchgeführt wurden und die in glänzender Übereinstimmung mit dem aus unseren Massenüberschüssen berechneten Wert stehen.

Für die weiteren noch in Tab. 7 berechneten Linearkombinationen von kernphysikalischem In-

¹⁹ Siehe J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Verlag der Zeitschr. f. Naturforsch., Tübingen 1949.

²⁰ E. N. Strait, D. M. Van Patter, W. W. Buechner u. A. Sperduto, Phys. Rev. **81**, 315 (abs.), 747 [1951].

²¹ D. S. Craig, D. J. Donahue u. K. W. Jones, Phys. Rev. **88**, 808 [1952].

²² K. F. Famularo u. G. C. Phillips, Phys. Rev. **91**, 1195 [1953].

Linearkombinationen von Werten der vorliegenden Arbeit	mME \pm μME	MeV \pm keV
Ausgeglichene Werte der gemessenen Dubletts $\left\{ \begin{array}{l} (^1\text{H}_2 - ^2\text{D})^* = ^2\text{H}^* - ^2\text{D}^* \\ (^2\text{D}_2 - ^4\text{He})^* = ^2\text{D}^* - ^4\text{He}^* \\ (^2\text{D}_3 - \frac{1}{2}^{12}\text{C})^* = ^3\text{D}^* - \frac{1}{2}^{12}\text{C}^* \\ (^4\text{He}^2\text{D} - \frac{1}{2}^{12}\text{C})^* = ^2\text{D}^* + ^4\text{He}^* - \frac{1}{2}^{12}\text{C}^* \\ (^4\text{He}_2 - \frac{1}{2}^{16}\text{O})^* = ^2\text{H}^* - 8 \\ (^{12}\text{C}^1\text{H}_3 - ^{16}\text{O})^* = ^4\text{H}^* + ^{12}\text{C}^* - 16 \end{array} \right.$	$1,547.4 \pm 0,7$ $25,609.1 \pm 1,9$ $42,321.7 \pm 3,1$ $16,712.6 \pm 2,5$ $7,759.4 \pm 3,1$ $36,406.7 \pm 3,6$	$1,440.9 \pm 0,6$ $23,846.3 \pm 1,8$ $39,408.1 \pm 2,9$ $15,562.1 \pm 2,3$ $7,225.2 \pm 2,9$ $33,900.5 \pm 3,3$
Bindungsenergien gegenüber α -Teilchen $\left\{ \begin{array}{l} ^3\text{H}^* - ^{12}\text{C}^* \\ ^4\text{He}^* - ^{16}\text{O} \\ ^4\text{He}^* + ^{12}\text{C}^* - ^{16}\text{O} \end{array} \right.$	$7,816.0 \pm 5,2$ $15,518.8 \pm 6,2$ $7,702.8 \pm 3,9$	$7,277.9 \pm 4,8$ $14,450.5 \pm 5,8$ $7,172.5 \pm 3,7$
Zur Berechnung von Q -Werten bei Kernreaktionen $\left\{ \begin{array}{l} (\text{d}, \text{p}): ^2\text{D}^* - ^1\text{H}^* - 1 \\ (\text{p}, \alpha): ^1\text{H}^* - ^4\text{He}^* + 3 \\ (\text{d}, \alpha): ^2\text{D}^* - ^4\text{He}^* + 2 \end{array} \right.$	$6,598.5 \pm 0,6$ $4,266.2 \pm 1,5$ $10,864.7 \pm 1,5$	$6,144.3 \pm 0,6$ $3,972.5 \pm 1,4$ $10,116.8 \pm 1,4$
$(^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}) = a$ (nicht ausgegl. Meßwert) Masse von $(^{14}\text{N} - 14) = ^2\text{H}^* + ^{12}\text{C}^* - a - 14$ Q -Wert der Reaktion $\left\{ \begin{array}{l} ^{14}\text{N}(\text{d}, \alpha)^{12}\text{C}: ^2\text{H}^* + ^2\text{D}^* - ^4\text{He}^* - a \\ ^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha)^{14}\text{N}: 16 - ^2\text{H}^* + ^2\text{D}^* - ^4\text{He}^* - ^{12}\text{C}^* + a \end{array} \right.$	$12,599.9 \pm 3,6$ $7,515.0 \pm 4,9$ $14,556.7 \pm 4,1$ $3,349.7 \pm 5,2$	$11,732.5 \pm 3,3$ $6,997.7 \pm 4,5$ $13,554.6 \pm 3,8$ $3,119.1 \pm 5,1$
Bindungsenergien gegenüber Protonen und Neutronen $\left\{ \begin{array}{l} Q_{\text{d}} \text{ (übernommen von anderen Autoren)} \\ Q_{\text{x}} = 2Q_{\text{d}} + (^2\text{D}_2 - ^4\text{He})^* \\ Q^{12}\text{C} = 6Q_{\text{d}} + 2(^2\text{D}_3 - \frac{1}{2}^{12}\text{C})^* \\ Q^{14}\text{N} = 7Q_{\text{d}} + a - 2^1\text{H}^* + 7^2\text{D}^* - ^{12}\text{C}^* \\ Q^{16}\text{O} = 8Q_{\text{d}} + 8^2\text{D}^* \end{array} \right.$	$2,391.4 \pm 2,1$ $30,392.0 \pm 4,7$ $98,992 \pm 14,$ $112,436 \pm 17,$ $137,087 \pm 19,$	$2,226.8 \pm 2,0$ $28,299.9 \pm 4,4$ $92,178 \pm 13,$ $104,696 \pm 16,$ $127,650 \pm 17,$
Masse von $(^1\text{n} - 1) = Q_{\text{d}} - ^1\text{H}^* + ^2\text{D}^*$	$8,989.9 \pm 2,2$	$8,371.1 \pm 2,1$
Zur Berechnung von Q -Werten bei Kernreaktionen $\left\{ \begin{array}{l} (\text{n}, \text{p}): (^1\text{n} - ^1\text{H}) = Q_{\text{d}} - (^1\text{H}_2 - ^2\text{D})^* \\ (\text{n}, \alpha): Q_{\text{d}} - ^1\text{H}^* + ^2\text{D}^* - ^4\text{He}^* + 3 \\ (\text{d}, \text{n}): ^1\text{H}^* - Q_{\text{d}} - 1 \end{array} \right.$	$0,844.0 \pm 2,2$ $5,110.3 \pm 2,5$ $5,754.5 \pm 2,2$	$0,785.9 \pm 2,1$ $4,758.5 \pm 2,3$ $5,358.3 \pm 2,0$

Tab. 7. Bindungsenergien, Q -Werte und andere kernphysikalische Größen, die sich aus den Werten der vorliegenden Arbeit (z. Tl. unter Zuhilfenahme der Bindungsenergie des Deuterons) berechnen lassen,

teresse braucht man die Masse des Neutrons, m. a. W. man braucht neben massenspektrographisch bestimmten Massenüberschüssen noch eine geeignete nur durch kernphysikalische Energiemessungen zu gewinnende Größe. Als solche wählten wir die Bindungsenergie Q_d des Deuterons. Sie wird, abgesehen vom Vorzeichen, direkt als Reaktionsenergie bei 3 verschiedenen Kernreaktionen gemessen. Die neueren heute akzeptierten Bestimmungen ergaben in MeV die Werte: $(2,230 \pm 0,006)^{23}$ aus $^1\text{H}(n, \gamma)^2\text{D}$, $(2,226 \pm 0,003)^{24}$ und $(2,227 \pm 0,003)^{25}$ aus $^2\text{D}(\gamma, n)^1\text{H}$ und $(2,225 \pm 0,010)^{26}$ aus $^2\text{D}(p, np)^1\text{H}$, aus denen für Tab. 7 der gewichtete Mittelwert gebildet wurde. Damit und aus unseren Massenüberschüssen erhält man die Bindungsenergien der Kerne ^4He , ^{12}C , ^{14}N und ^{16}O gegenüber Protonen und Neutronen mit einer Fehlerangabe von $0,12^{0/00}$ und darunter. Ferner erhält man auf diese Weise die in Tab. 7 noch aufgeführten Werte für den Massenüberschuß des Neutrons, für die Massendifferenz ($n - ^1\text{H}$) und die übrigen Differenzen, die für die Berechnung von Reaktionsenergien dort notwendig sind, wo Neutronen auftreten. Für Reaktionen, bei denen Geschoß- und Trümmer-Teilchen vertauscht sind, ist lediglich das Vorzeichen dieser Differenz zu wechseln.

Der untere Teil von Tab. 6 enthält in μME die Differenzen der von anderen Autoren gefundenen Massenüberschüsse gegenüber unseren Werten. Die in § 1 hervorgehobene, umstrittene Diskrepanz bei der Masse von ^{12}C wird durch unseren Wert etwa in der Hälfte geteilt. Beim ^{14}N liegen besonders die Angaben von Nier et al.¹¹ sowie die von Ogata et al.¹² beträchtlich höher als unsere Masse, während die Befunde dieser Autoren bei den leichteren Nukleiden ^1H , ^2D und ^4He mit den unseren übereinstimmen. Bei letzteren liegen aber die von Ewald ermittelten Werte um das 2- bis 3-fache der Fehlerangabe unter den von uns gemessenen. Im Durchschnitt stimmen die von Li et al.¹⁰ aus kernphysikalischen Daten ermittelten Massenwerte mit den unseren am besten überein. In der Tat haben wir

uns durch eine Reihe von Kontrollen unter Benutzung auch neuerer kernphysikalischer Daten davon überzeugt, daß hier die Übereinstimmung noch besser zu sein scheint, als der Vergleich mit den schon etwas überholten Werten von Li et al.¹⁰ vermuten läßt. Geht man auf die gebräuchlichen Massendifferenzen zurück, so kann man etwa folgendes feststellen: Beim Dublett ($^1\text{H}_2 - ^2\text{D}$) liegt der alte Wert des Bainbridge-Berichtes⁷, der mit dem von dem einen von uns und Bönisch⁴ gemessenen identisch ist und der in § 1 um $-8,1^{0/00}$ zu klein erschien, nur noch um $-5,9^{0/00}$ tiefer als der von uns heute gefundene. Dagegen haben die neueren Autoren um $1,2^{0/00}$ bis $2,9^{0/00}$ höhere Werte gemessen wie wir. Beim Dublett ($^2\text{D}_2 - ^4\text{He}$) herrscht überall innerhalb der Fehlerangabe Übereinstimmung mit unserem Resultat. Die Massendifferenz ($^2\text{D}_3 - \frac{1}{2}^{12}\text{C}$) liegt bei den alten Arbeiten des Bainbridge-Berichtes um $-2,2^{0/00}$ unter unserem Wert, aber auch alle neueren Angaben zeigen noch kleine Differenzen von $-0,5^{0/00}$ bis $-0,7^{0/00}$ gegenüber unserem Befund. Bei dem strittigen Dublett ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$) nähern wir uns etwas mehr den Angaben von Nier und von Ogata, die nur um $+0,6^{0/00}$ bzw. $+0,3^{0/00}$ höhere Werte fanden, als dem Wert von Ewald oder dem des Bainbridge-Berichtes, von denen jeder um $-1,0^{0/00}$ unter dem unseren liegt. Beim ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$) messen alle Autoren kleinere Werte wie wir, und zwar beträgt die Differenz beim Bainbridge-Bericht und bei Ewald $-1,9^{0/00}$ bzw. $-2,9^{0/00}$, bei Nier und bei Ogata $-1,1^{0/00}$ bzw. $-1,4^{0/00}$. Wir möchten vermuten, daß bei der Messung dieses Dubletts auch bei anderen Autoren ähnliche Fehler aufgetreten sind, wie wir sie gefunden und im vorigen Paragraphen ausführlich diskutiert haben. Die beiden zuletzt genannten Massendifferenzen wurden kürzlich von Smith und Damm²⁷ in ihrem Massensynchrometer gemessen, mit Fehlerangaben, die ebenso klein sind wie unsere. Ihre Werte liegen bei der Differenz ($^{12}\text{C}^1\text{H}_4 - ^{16}\text{O}$) um $-(19,0 \pm 5,5) \mu\text{ME}$ und bei ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2 - ^{14}\text{N}$) um $-(25,2 \pm 4,2) \mu\text{ME}$ unter den von uns gefundenen.

²³ R. E. Bell u. L. G. Elliott, Phys. Rev. **79**, 282 [1950]. (Fehler korr. von K. T. Bainbridge, Experimental Nuclear Physics, Bd. I, Part V, John Wiley & Sons, Inc., New York 1953.)

²⁴ R. C. Mobley u. R. A. Laubenstein, Phys. Rev. **80**, 309 [1950].

²⁵ J. C. Noyes, J. E. Van Hoomissen, W. C. Miller u. B. Waldman, Phys. Rev. **85**, 727 (abs.) [1952]. Die als vorläufig anzusehende Angabe des Abs. wurde von den Autoren kürzlich auf den oben aufgeführten

Wert korrigiert (siehe Nuclear Physics Technical Report No. 3, Nov. 53, der University of Notre Dame, Department of Physics).

²⁶ R. V. Smith u. D. H. Martin, Phys. Rev. **77**, 752 (abs.) [1950] (Korrigiert von W. F. Hornyak, T. Lauritsen, P. Morrison u. W. A. Fowler, Rev. Mod. Phys. **22**, 291 [1950].)

²⁷ L. G. Smith u. C. C. Damm, Phys. Rev. **90**, 324 [1953].

Die Herstellung der massenspektrographischen Aufnahmen erfolgte während eines Gastaufenthaltes im Theodor-Kocher-Institut in Bern, wohin die Mitnahme des Apparates dem einen von uns (J. M.) von der Max-Planck-Gesellschaft gestattet worden war. Die Ausmessung und Auswertung der Aufnahmen geschah nach der Rückkehr und nach Aufstellung der beschriebenen Meßinstrumente in unserem Institut. Während des Berner Aufenthaltes wurden die Arbeiten in großzügiger Weise durch die Schweizerische

Kommission für Atomenergie finanziert. Dafür gebührt ihr unser aufrichtiger Dank, den wir auch der Leitung des Theodor-Kocher-Institutes und seinem Präsidenten, Professor von Muralt, für die gewährte Gastfreundschaft zum Ausdruck bringen möchten. Ebenso möchten wir Herrn Professor Clusius von der Universität Zürich für die freundliche Überlassung von schwerem Wasserstoff und Herrn Professor König vom Eidgen. Amt für Maß und Gewicht in Bern für manche wertvolle Unterstützung herzlich danken.

Die Anwendung der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse auf kontinuierliche Systeme im inhomogenen Magnetfeld

VON KARL-JOSEPH HANSZEN *

(Z. Naturforschg. 9a, 323—331 [1954]; eingegangen am 24. November 1953)

Mit Hilfe der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse werden die Sedimentationserscheinungen im inhomogenen Magnetfeld bei konsequenter Behandlung der magnetischen Größen als innere Zustandsvariable untersucht. Insbesondere werden die elektrischen Potentialdifferenzen, die sich durch die Sedimentation der Ionen in Elektrolyten ausbilden, berechnet. Im Gegensatz zu der üblichen Betrachtungsweise werden die entstehenden Potentialgradienten nicht als äußere elektrische Felder eingeführt, sondern gemäß ihrer spontanen inneren Erzeugung behandelt.

Der Grundgedanke der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse besteht darin, jedem Bereich eines Systems, in dem sich irreversible Prozesse abspielen, einen Entropiewert zuzuordnen und damit vorauszusetzen, daß der augenblickliche Zustand des betreffenden Bereichs durch eine endliche Zahl von Zustandsvariablen beschrieben werden kann¹. Die Einführung der Entropie in den Rechengang der phänomenologischen Theorie erfolgt bekanntlich über die Gibbssche Fundamentalgleichung. Im folgenden soll gezeigt werden, wie diese Beziehung anzuwenden ist, wenn neben Druck (bzw. Volumen) und Temperatur magnetische Größen als innere Zustandsvariable vorhanden sind. Insbesondere soll dabei die Einwirkung des inhomogenen Magnetfeldes auf kontinuierliche Systeme erläutert werden. Das angegebene Verfahren kann ohne Schwierigkeiten auf die Behandlung von Systemen mit beliebigen anderen inneren Zustandsvariablen übertragen werden².

Problemstellung

Wir betrachten ein Gefäß, das eine flüssige oder gasförmige Mischung aus N Bestandteilen enthält,

und deren Zusammensetzung in allen Volumenelementen gleich sein soll. Bringt man dieses System in ein inhomogenes Magnetfeld, dann beginnt auf Grund der Kraft, die das Feld auf die magnetischen Momente der Bestandteile ausübt, eine Diffusion der Komponenten in das Sedimentationsgleichgewicht. Dieser Vorgang soll mit Hilfe der phänomenologischen Theorie behandelt werden.

Wegen des unterschiedlichen magnetischen Moments der einzelnen Ionenarten und wegen ihrer ungleichen Beweglichkeit ist die Sedimentationsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten verschieden, so daß sich bei Systemen, in denen ein Teil der Bestandteile Ionenarten mit verschiedener elektrischer Ladung sind, im Innern elektrische Potentialdifferenzen ausbilden. Es ist die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen, diese unter dem Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes entstehenden Potentialdifferenzen zu berechnen.

Die Magnetisierungsarbeit

Zur Behandlung des umrissenen Problems schließen wir uns bei der Einführung der Magnetisierungs-

* Braunschweig, Am Horstblee 37.

¹ Vgl. R. Haase, *Erg. exakt. Naturwiss.* 26, 73 [1952]. Wir schließen uns in der Darstellung und der Wahl der Bezeichnungen an diese Veröffentlichung an.

² Über die Behandlung elektrochemischer Systeme vgl. auch I. Prigogine, P. Mazur u. R. Defay, *J. Chim. Phys.* 50, 146 [1953].