

# Neubestimmung der Massen von $^{32}\text{S}$ , $^{33}\text{S}$ , $^{34}\text{S}$ und $^{12}\text{C}$

Von G. v. SCHIERSTEDT, H. EWALD, H. LIEBL und G. SAUERMANN \*

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforsch. 11 a, 216—221 [1956]; eingegangen am 1. Februar 1956)

Bei Neumessungen der Dubletts  $\text{O}_2-^{32}\text{S}$ ,  $\text{H}^{32}\text{S}-^{33}\text{S}$ ,  $\text{H}_2^{32}\text{S}-^{34}\text{S}$ ,  $\text{C}_3-\text{H}_2^{34}\text{S}$  ergaben sich zunächst erhebliche Schwankungen zwischen den Ergebnissen verschiedener zeitlich auseinanderliegender Meßserien für dieselben Dubletts. Durch weitere beträchtliche Einengung des Strahlenganges wurde erreicht, daß diese Schwankungen jetzt mit den errechneten wahrscheinlichen Fehlern der einzelnen Meßserien verträglich sind. Dazu wurde die Länge des Eintrittspaltes auf 0,08 mm, die radiale effektive Eintrittswinkeldivergenz der Strahlen ins elektrische Feld auf  $0,04^\circ$  und diejenige ins magnetische Feld auf  $0,045^\circ$  herabgesetzt. Es werden Massenwerte angegeben für die Isotope  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  und ein Kontrollwert für die Masse von  $^{12}\text{C}$ .

In früheren Arbeiten<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß bei massenspektrographischen Dublettmessungen bei Verwendung einer Kanalstrahlröhre fehlerhafte Ergebnisse infolge der sehr engen und für verschiedene gleichzeitig gelieferte Ionenarten verschiedenen Bündelung der Ionenstrahlen erzielt werden können. Der zunächst einige mm lange Eintrittsspalt von z. B. etwa 0,003 mm Weite wurde deshalb nicht in seiner ganzen Länge gleichmäßig ausgeleuchtet, und zwar in unterschiedlicher Weise für verschiedene Ionen. Weiterhin war die Winkeldivergenz der durch den Eintrittsspalt eintretenden Ionen für verschiedene Ionenarten sehr verschieden und zum Teil erheblich kleiner als durch die Weite des Kanals und seinen Abstand vor dem Eintrittsspalt gegeben. Ersteres hatte zur Folge, daß bei nicht idealer Justierung des Eintrittspaltes Relativverschiebungen der Dublettlinien entstanden, infolge der zweiten Tatsache entstanden solche Verschiebungen durch das dann bei verschiedenen Linien verschieden starke Wirksamwerden von Fehlern zweiter Ordnung.

Durch Herabsetzung der Länge des Eintrittspaltes auf 0,2–0,3 mm und der Weite des Kanals auf 0,1 mm wurde versucht, diese Fehler genügend klein zu halten. Bei Messungen von Dubletts bei kleineren Massenzahlen<sup>2</sup> ( $A < 20$  bis 30) schienen danach die Ergebnisse in Ordnung. Es wurde jedoch darauf hingewiesen, daß bei dem Dublett  $\text{O}_2-^{32}\text{S}$  zwischen den Ergebnissen zeitlich auseinanderliegender Meßreihen keine gute Übereinstimmung erzielt wurde. Ähnliche Schwankungen ergaben sich bei inzwischen vorgenommenen Neumessungen der Dubletts  $\text{O}_2-^{32}\text{S}$ ,  $\text{H}^{32}\text{S}-^{33}\text{S}$ ,  $\text{H}_2^{32}\text{S}-^{34}\text{S}$ ,  $\text{C}_3-\text{H}_2^{34}\text{S}$ , über

die hier berichtet werden soll. Die Größe der Schwankungen ist aus Tab. 1 zu ersehen.

Zeit	$\text{O}_2-^{32}\text{S}$	$\text{H}_2^{32}\text{S}-^{34}\text{S}$	$\text{C}_3-\text{H}_2^{34}\text{S}$
1951	$17,716 \pm 0,020$	$(19,771 \pm 0,028)$	
Apr. 1954	$17,798 \pm 0,005$	$19,937 \pm 0,020$	$16,444 \pm 0,010$
Nov. 1954	$17,772 \pm 0,015$	$19,926 \pm 0,020$	$16,533 \pm 0,010$

Tab. 1. Die Schwankungen der Ergebnisse bei Wiederholung der Meßserien (in mME).

Es soll hier eine etwas genauere Abschätzung der möglichen Fehler vorgenommen werden, und zwar zunächst in bezug auf die Spaltlänge und danach in bezug auf die radialen Winkeldivergenzen.

Es hatte sich gezeigt, daß die wahrscheinlichen Fehler der Mittelwerte bei einzelnen Meßserien von Dubletts im Massenzahlbereich 30–40 bei unserem Apparat etwa 10  $\mu\text{ME}$  betragen, d. h. die relative Meßgenauigkeit wäre also etwa  $3 \cdot 10^{-7}$ . Größer sollten daher auch die Abweichungen nicht sein, wenn die Meßserien nach einiger Zeit wiederholt werden.

Einem kleinen relativen Massenunterschied von  $\Delta M/M = 3 \cdot 10^{-7}$  entspricht nun nach der Formel für die Massendispersion<sup>3</sup> auf der Mitte der Photoplate des Apparates eine Distanz von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  mm, wenn man einen Radius von etwa  $a = 150$  mm für die Bahnen im Magnetfeld ansetzt.

Setzen wir, wie schon früher<sup>1</sup>, voraus, daß ein z. B.  $h = 1$  mm langer Spalt praktisch nicht genauer als auf  $\gamma = 0,1^\circ$  senkrecht zur mittleren Umlenkebene justiert werden kann, so bekommen wir als maximale Größe für die relative Verschiebung zweier Dublettlinien

$$\frac{1}{2} G \cdot h \sin \gamma = \frac{1}{2} \cdot 0,75 \cdot 1 \cdot 0,00175 = 0,00065 \text{ mm}$$

\* Vortrag H. EWALD, ASTM Mass Spectrometry Meeting, San Francisco, 22.–27. Mai 1955.

<sup>1</sup> H. EWALD, Z. Naturforsch. 2 a, 384 [1947]; 3 a, 114 [1947].

<sup>2</sup> H. EWALD, Z. Naturforsch. 5 a, 1 [1950]; 6 a, 293 [1951].

<sup>3</sup> Siehe z. B. H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Weinheim 1953.



für den Fall, daß die Ionen, die zu der einen Dublettlinie Anlaß geben, den Spalt scharf gebündelt nur an seinem einen Ende ausleuchten, während die Ionen der anderen Linie ihn gleichmäßig ausleuchten.  $G \approx 0,75$  ist der Vergrößerungsfaktor, mit dem der Spalt in die Plattenebene abgebildet wird. Wenn bei einer späteren zweiten Meß-Serie der Spalt durch die erste Ionensorte zufällig an seinem anderen Ende scharf beleuchtet würde, hätten wir Schwankungen zwischen den Ergebnissen beider Meßreihen etwa von der Größe 0,0013 mm zu erwarten. Das ist fast 50-mal mehr, als wir nach der oben geforderten Meßgenauigkeit zulassen können. Es ist daher verständlich, daß die zunächst vorgenommene Verkürzung des Spaltes auf etwa 0,2 mm noch nicht zu genügen braucht, auch wenn man annimmt, daß die Verhältnisse wegen der endlichen Breite von ein bis einigen Zehntel Millimetern auch der scharfen Ionenbündel nicht ganz so ungünstig liegen wie hier vereinfacht dargestellt. Wegen der Intensitätsverluste wurde als Kompromiß die Spallänge bei den weiteren Aufnahmen nun auf 0,08 mm reduziert. Da dies jetzt kleiner ist als die Durchmesser auch der scharfen Bündel, schien die Hoffnung berechtigt, daß damit hinreichend gleichmäßige Ausleuchtung für alle Ionen gegeben sei.

Zu ähnlichen Überlegungen führte auch ein Experiment mit einer Doppelblende, die mit Blendenweiten und -abständen von etwa 0,1 bzw. 1 mm gekreuzt vor den etwas schräg gestellten Eintrittsspalt angeordnet werden kann, worüber früher berichtet wurde<sup>4</sup>. Die Linien der so entstehenden künstlichen Dubletts erwiesen sich wohl infolge örtlich etwas unterschiedlichen Polarisierungseffektes der Zylinderplatten des elektrischen Feldes als leicht gegeneinander verdreht, weil die zugehörigen Strahlen das Feld in etwa 1 mm verschiedener Höhe durchlaufen. In einem dort gezeigten Beispiel betrug die Änderung des Linienabstandes entlang den Linien eines solchen künstlichen Dubletts 0,007 mm.

Wenn wir danach wieder annehmen, daß ein  $h = 1$  mm langer Spalt ohne vorgeschaltete Doppelblende von einer Ionenart gleichmäßig, von einer anderen aber nur an seinem einen Ende ausgeleuchtet wird, dann müssen wir infolge dieses Effektes ohne weiteres Fehlbestimmungen des Abstandes beider Linien von einigen Tausendstel Millimetern erwarten. Auch diese Überlegung zwingt uns in glei-

cher Weise den Spalt auf weniger als 0,1 mm zu verkürzen. Wegen der endlichen Breite auch der scharfen Bündel hoffen wir auch in diesem Falle, daß die Herabsetzung auf  $h = 0,08$  mm genügt, und daß es nicht nötig ist, auf etwa 0,01 mm herunterzugehen, wie sich aus der Überslagsrechnung unter Außerachtlassen der endlichen Bündelbreiten ergeben würde.

Die früher aufgestellte Forderung, daß die Eintrittswinkeldivergenz  $2\alpha'$  der zur Photoplate gelangenden Strahlen  $0,05^\circ$  nicht übersteigen soll, wurde zunächst dadurch zu erfüllen gesucht, daß die Kanalweite auf 0,1 mm herabgesetzt wurde. Praktisch ergaben sich dabei Schwierigkeiten, weil sich ein solch enger Kanal durch den intensiven Strahlenbeschuß einesteils oft schnell zusetzt, andernteils, weil er durch Kathodenzerstäubung ausgeschossen werden kann und dann oft in unkontrollierter Weise zu weit ist.

Späterhin wurde daher mit Kanalweiten von etwa  $b_K = 0,25$  mm gearbeitet. Um trotzdem die geforderte kleine effektive Winkeldivergenz zu gewährleisten, wurde gleich hinter dem elektrischen Feld eine neue Blende (Feldblende F, Weite  $b_F$  = einige Zehntel Millimeter) angeordnet, zusätzlich zu der schon immer am Eintritt ins Magnetfeld befindlichen Blende (Magnetfeldblende M, Weite  $b_M$  ebenfalls einige Zehntel Millimeter; siehe Abb. 1). Beide Blenden haben voneinander etwa den Abstand  $D = 300$  mm.

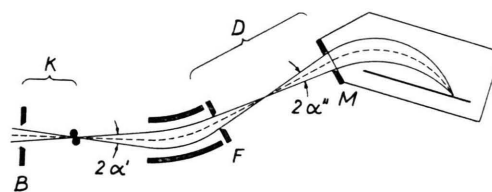


Abb. 1. Zur Begrenzung des Strahlenganges durch die Blenden (B Kanal der Weite  $b_K$ , F Feldblende der Weite  $b_F$ , M Magnetfeldblende der Weite  $b_M$ ).

Aus den HERZOGschen Gleichungen<sup>3, 5a</sup> für die aus dem Zylinderkondensator austretenden Bahngeraden läßt sich, wenn  $b_F$  und  $b_M$  genügend klein angenommen sind, die effektive Eintrittswinkeldivergenz  $2\alpha'$  in einfacher Form ableiten. Es ist

$$2\alpha' = b_F \left[ 1/a_e + (1 - 1/\sqrt{2})/D \right] + b_M (1 - 1/\sqrt{2})/D \\ \approx 4,5 \cdot 10^{-3} b_F + 1,0 \cdot 10^{-3} b_M,$$

<sup>4</sup> H. EWALD, in Mass Spectroscopy in Physics Research, Nat. Bur. Stand. Circ. 522, 37 [1953].

<sup>5a</sup> R. HERZOG, Z. Phys. 89, 447 [1934].

wobei  $a_e = 280$  mm für den mittleren Ablenkradius im elektrischen Feld gesetzt ist.  $b_F$  und  $b_M$  sind dabei in Millimetern einzusetzen.

Damit kann man für den Ort des  $K = 120$  mm vor dem Eintrittsspalt befindlichen Kanales eine effektive Kanalweite

$$b_K' = 0,55 b_F + 0,12 b_M \text{ mm}$$

angeben, die natürlich nur wirksam ist, solange die wirkliche Kanalweite  $b_K > b_K'$  ist.

Durch  $b_F$  und  $b_M$  ist dann auch die maximale Winkeldivergenz  $2\alpha''$  der in das Magnetfeld eintretenden Strahlen und damit nach den für den MATTAUCH-HERZOGSchen Apparat geltenden Beziehungen auch in erster Näherung die relative Energiebreite  $2\beta$  dieser Strahlen gegeben. Es ist

$$\alpha'' = \beta = (b_F + b_M) / 2 D.$$

Unter Außerachtlassen der Fehler zweiter Ordnung des elektrischen Feldes ergeben sich damit die Fehler zweiter Ordnung des Magnetfeldes am Ort der Photoplatte als einseitige Linienverbreiterungen der Größe

$$d = (a/\sqrt{2}) [3\beta^2 + b_M \beta/a + (b_M/2a)^2],$$

wobei  $a$  den Radius der Bahnen im Magnetfeld bedeutet ( $a$ ,  $b_M$  und  $\beta$  positiv). Setzen wir wieder  $a = 150$  mm, so folgt etwa

$$d = [9(b_M + b_F)^2 + 12 b_M (b_F + 2 b_M)] \cdot 10^{-4} \text{ mm.}$$

Trotz Außerachtlassens der Fehler des elektrischen Feldes wird diese Formel die Größenordnung der wirklich auftretenden Fehler zweiter Ordnung richtig wiedergeben. — Es wird z. B. für  $b_F = b_M = 0,5$  mm etwa  $d = 2 \cdot 10^{-3}$  mm und  $2\alpha' = 0,16^\circ$ . Bei nur teilweiser und für die verschiedenen Ionenarten verschiedener Ausleuchtung dieses Winkels können sich die entsprechend verschieden großen, einseitigen Linienverbreiterungen als Fehler auf die Linienabstands-Messungen auswirken.

Bei den jetzigen Messungen wurde daher  $b_F = b_M = 0,12$  mm gewählt, woraus sich  $d = 10^{-4}$  mm und  $2\alpha' = 0,04^\circ$  ergibt. Da nach den früheren Versuchen anzunehmen ist, daß dieser kleine Divergenzwinkel von allen Ionensorten ziemlich gleichmäßig mit Intensität ausgeleuchtet wird, war zu erwarten, daß die einseitigen Linienverbreiterungen für alle Linien etwa  $10^{-4}$  mm betragen, so daß dadurch in der Differenzbildung wohl höchstens Fehler von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  mm in den Abstandsbestimmungen entstehen können.

Wenn wir, wie es früher geschah, ohne Feldblende arbeiten würden, wäre die Eintrittsdivergenz  $2\alpha'$  der Strahlen durch die Weite  $b_K$  des Kanales und seinen Abstand  $K = 120$  mm vom Eintrittsspalt bestimmt ( $2\alpha' = b_K/K$ ). Mittels der HERZOGSchen Gleichungen läßt sich dann wieder die maximale Divergenz  $2\alpha''$  berechnen, mit der die Strahlen durch die Magnetfeldblende hindurch ins Magnetfeld eintreten:

$$\begin{aligned} 2\alpha'' &= (b_M + a_e b_K/K) / [D + (1 - 1/\sqrt{2}) a_e] \\ &= (b_M + 2,3 b_K) / 382, \end{aligned}$$

wobei  $D = 300$  mm,  $a_e = 280$  mm,  $K = 120$  mm.

Damit folgt für den Fehler zweiter Ordnung des Magnetfeldes

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}} \left[ 3 \left( \frac{b_M + 2,3 b_K}{764} \right)^2 + \frac{b_M}{a} \cdot \frac{b_M + 2,3 b_K}{764} + \left( \frac{b_M}{2a} \right)^2 \right].$$

Mit den Öffnungen  $b_K = 0,1$  mm und  $b_M = 0,5$  mm, wie sie bei den vorhergehenden Messungen<sup>2</sup> zur Anwendung gelangten, ergibt sich daraus wieder für  $a = 150$  mm etwa  $d = 10^{-3}$  mm, ein Betrag, der etwa 10-mal höher liegt als der, der oben bei Verwendung von 0,12 mm weiten Feld- und Magnetfeldblenden für unsere jetzigen Neumessungen errechnet wurde. So ist es auch verständlich, daß noch Schwankungen in den Ergebnissen unserer früheren Messungen vorkommen konnten. Hingewiesen sei hier auf eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von EVERLING und MATTAUCH<sup>5b</sup>, in der das Wirksamwerden ähnlicher Fehler festgestellt und diskutiert wird für den Fall, daß die Photoplatte-Ebene nicht genügend genau mit der Doppelfokussierungskurve übereinstimmt.

Weiterhin haben wir bei unseren neuen Messungen versucht, dafür zu sorgen, daß nicht etwa durch die Einwirkung des Erdmagnetfeldes oder des Streufeldes des Magneten auf den Verlauf der Strahlen auf ihrem Wege durch das elektrische Feld hindurch bis zum Eintritt ins Magnetfeld Fehler in den Messungen entstehen können. Wie sehr selbst das Erdmagnetfeld den Strahlengang schon beeinflussen kann, haben wir bei unseren kürzlichen Versuchen mit einem Toroidsektorkondensator<sup>5c</sup> demonstriert. Wir haben deshalb vor Beginn der endgültigen Messungen das elektrische Feld unseres Massenspektrographen außerhalb des Vakuumgehäuses mit

<sup>5b</sup> F. EVERLING u. J. MATTAUCH, Z. Naturforschg. **11 a**, 68 [1956].

<sup>5c</sup> H. EWALD u. H. LIEBL, Z. Naturforschg. **10 a**, 872 [1955].

einer Eisenblechabschirmung umhüllt. Es verblieb aber zwischen dieser Abschirmung und der Eintrittsstelle der Strahlen ins Magnetfeld ein unabgeschirmter Raum von etwa 15 cm Länge. Bei z. B. etwa  $H_0 = 8000$  Gauß im Innern des Magnetfeldes wurde in der Mitte dieses Raumes zwischen beiden Feldern eine Streufeldstärke  $H_z$  von etwa 30 Gauß gemessen, mit vertikaler Feldrichtung, also senkrecht zur Ionenstrahlrichtung. Nach der Seite der Eisenblech-Abschirmung des elektrischen Feldes hin und ebenso nach der Seite der vor dem Magnetfeldeintritt befindlichen Eisenabschirmung hin nimmt  $H_z$  gegen Null ab.

Wesentlich für die Größe der durch dieses Streufeld bewirkten Linienverschiebungen gegenüber ihrer idealen Lage ohne Vorhandensein eines solchen Streufeldes ist das Integral

$$A = \frac{1}{143,6 \sqrt{V_0}} \int_0^D H_z dx'' ,$$

wobei  $V_0$  die Beschleunigungsspannung der zur Verwendung gelangenden Ionen bedeutet und die  $x''$ -Achse mit dem mittleren Ionenstrahl zwischen beiden Feldern zusammenfällt. Für die Austrittsstelle des Mittelstrahles aus dem elektrischen Feld ist  $x'' = 0$  und für die Eintrittsstelle ins Magnetfeld ist  $x'' = D$ . Für  $H_0 = 8000$  Gauß folgt aus unseren Messungen etwa

$$\int_0^D H_z dx'' = 200 \text{ Gauß} \cdot \text{cm} .$$

Für die durch das Streufeld bewirkten Linienverschiebungen gegenüber den Ideallagen läßt sich fol-

gende Beziehung ableiten:

$$Q_{\text{id}} - Q = \frac{203,1 \sqrt{V_0}}{H_0} \cdot A \left( 1 + \frac{A}{\sqrt{M}} \right) \text{cm} ;$$

$M$  ist hier die Masse in Atomgewichts-Einheiten. Da  $A$  etwa von der Größe  $10^{-2}$  ist, sind die Verschiebungen nur in zweiter Näherung von der Masse abhängig. Als Beispiel seien hier für  $H_0 = 8000$  Gauß und  $V_0 = 2 \cdot 10^4$  Volt die errechneten Verschiebungen der Dispersions- und Dublettlinien  $\text{H } ^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $\text{H}_2 ^{32}\text{S}$  angegeben, die man zur Auswertung des Dubletts  $\text{H}_2 ^{32}\text{S} - ^{34}\text{S}$  heranziehen kann. Es ist

$$Q_{\text{id}} - Q = 0,360 \, 6278; \, 0,360 \, 6176; \, 0,360 \, 6174 \text{ mm}$$

für  $\text{H } ^{32}\text{S}; \quad ^{34}\text{S}; \quad \text{H}_2 ^{32}\text{S} .$

Die Differenzen der Verschiebungen sind von der Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  mm und bleiben damit schon unter der eingangs von uns geforderten Genauigkeit von  $3 \cdot 10^{-5}$  mm. Darüber hinaus läßt sich aber zeigen, daß bei der Auswertung der Dubletts entsprechend der quadratischen Massenskala<sup>3</sup> die erhaltenen Dublettwerte infolge dieser ein wenig verschiedenen Verschiebungen nur mit einem zusätzlichen Fehler von etwa der relativen Größe  $10^{-7}$  behaftet sind. Wir können das Streufeld also als Fehlerquelle außer Betracht lassen.

Nach Vornahme der oben erläuterten Einschränkungen und Vorsichtsmaßnahmen:

- Verkürzung des Eintrittsspalt auf 0,08 mm,
- wirksame Herabsetzung der effektiven Eintrittswinkeldivergenz auf  $0,04^\circ$ ,
- magnetische Abschirmung des elektrischen Feldes,

	Serie	I. $^{16}\text{O}_2\text{—}^{32}\text{S}$	II. $\text{H}_2^{32}\text{S}\text{—}^{34}\text{S}$	III. $\text{C}_3\text{—H}_2^{34}\text{S}$	IV. $\text{H}^{32}\text{S}\text{—}^{33}\text{S}$	
V. SCHIERSTEDT, EWALD, LIEBL, SAUERMAN	1	17,749 $\pm$ 0,020	19,853 $\pm$ 0,012	16,462 $\pm$ 0,008	8,448 $\pm$ 0,025	
	2	17,750 $\pm$ 0,008	19,850 $\pm$ 0,010*	16,470 $\pm$ 0,009		
	3	17,769 $\pm$ 0,012				
	Mittel	17,756 $\pm$ 0,010	19,851 $\pm$ 0,010	16,466 $\pm$ 0,010		
OGATA <sup>7</sup> (Li <sup>8</sup> ) SMITH <sup>9</sup> (WAPSTRA <sup>10</sup> ) NIER u. a. <sup>11</sup> (MATTAUCH <sup>12</sup> )		17,725 $\pm$ 0,008	19,847 $\pm$ 0,022	16,545 $\pm$ 0,022	(8,470 $\pm$ 0,040)	
		17,818 $\pm$ 0,042				
		17,7616 $\pm$ 0,0024				
		17,804 $\pm$ 0,024				
		17,7599 $\pm$ 0,0009	19,28 <sub>6</sub> $\pm$ 0,16 <sub>8</sub>	15,92 <sub>3</sub> $\pm$ 0,17 <sub>0</sub>		
		17,816 $\pm$ 0,021				

Tab. 2. Ergebnisse in mME (Millimasseneinheiten).

<sup>6</sup> H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforsch., im Druck.

<sup>7</sup> K. OGATA u. H. MATSUDA, Phys. Rev. **89**, 27 [1953].

<sup>8</sup> C. W. LI, Phys. Rev. **88**, 1038 [1952].

<sup>9</sup> L. G. SMITH, briefliche Mitteilung; siehe auch H. E. DUCKWORTH, B. G. HOGG u. E. M. PENNINGTON, Rev. Mod. Phys. **26**, 463 [1954].

<sup>10</sup> A. H. WAPSTRA, Physica **21**, 367, 385 [1955].

<sup>11</sup> K. S. QUISENBERRY, T. T. SCOLMAN u. A. O. NIER, Bull. Amer. Phys. Soc. **30**, No. 7, 18 [1955].

<sup>12</sup> J. MATTAUCH, briefliche Mitteilung.



wurden zeitlich auseinanderliegend drei bzw. zwei neue Meßserien der Dubletts  $O_2-^{32}S$  bzw.  $H_2^{32}S-^{34}S$  und  $C_3-H_2^{34}S$  etwa mit der Auflösung 40 000 bis 70 000 aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Es wurden zwischen den verschiedenen Meßserien eines Dubletts in keinem Falle mehr Schwankungen beobachtet, die nicht mit den errechneten wahrscheinlichen Fehlern der Einzelserien verträglich wären.

Das mit einem Stern versehene Ergebnis der zweiten Meßserie des Dubletts  $H_2^{32}S-^{34}S$  wurde mit Hilfe einer Elektronenstoß-Ionenquelle<sup>6</sup> gewonnen. Neben dem Vorteil der allgemeineren Verwendbarkeit für alle Elemente des periodischen Systemes ergibt eine solche Quelle eine viel geringere Verschmutzung des Kanals, des Eintrittspaltes und der Elektroden des elektrischen Ablenkfeldes (geringerer Polarisierungseffekt). Darüber hinaus ist aber auch zu hoffen, daß eine Elektronenstoßquelle für verschiedene gleichzeitig gelieferte Ionenarten nahezu gleich große Bündelquerschnitte liefert, so daß die für die Kanalstrahlröhre diskutierten Fehlermöglichkeiten hier viel weniger ins Gewicht fallen.

Die Mittelwerte in der 4. Zeile der Tab. 2 stellen ungewichtete Mittel aus den Serien-Ergebnissen dar. Die wahrscheinlichen Fehler dieser Mittelwerte sind zu 0,010 mME angegeben. Die Angabe kleinerer Fehler, wie sie sich rein rechnerisch ergeben, erscheint im Rahmen der vorgenommenen Einengung des Strahlenganges und der dazu gegebenen Abschätzung der noch möglichen systematischen Fehler fragwürdig.

Weiter enthält die Tab. 2 zum Vergleich die jüngsten Meßergebnisse von OGATA, SMITH, NIER und ihren Mitarbeitern und aus Kernumwandlungsdaten von LI, WAPSTRA und MATTAUCH berechnete Werte für dieselben Dublettstände. Bei den letzteren sind die Autorennamen in Tab. 2 in Klammern gesetzt. Das Ergebnis unserer Neumessung des Dubletts  $O_2-^{32}S$  stimmt gut mit den neuesten Messungen von SMITH und NIER und Mitarbeitern überein, wobei diese aber infolge ihrer verfeinerten elektrischen Meßmethodik eine höhere Genauigkeit beanspruchen können. Nicht gut ist dagegen die Übereinstimmung mit den aus Umwandlungsdaten errechneten Werten für dieses Dublett. Gar keine Übereinstimmung besteht zwischen den massenspektrographischen Ergebnissen für die Dubletts  $H_2^{32}S-^{34}S$  und  $C_3-H_2^{34}S$  und den Berechnungen

dieser Dubletts und damit der Masse von  $^{34}S$  aus Kernumwandlungsdaten. Hierauf haben WAPSTRA<sup>10</sup> und MATTAUCH<sup>12</sup> hingewiesen.

Tab. 2 enthält weiterhin ein Ergebnis für das Dublett  $H^{32}S-^{33}S$ . Dazu ist aber zu bemerken, daß die Aufnahmen dieser Meßserie zwar schon mit kleiner Winkeldivergenz der Strahlen, aber noch mit 0,2 mm langem Spalt gemacht wurden. Auf die Zuverlässigkeit dieses Ergebnisses ist daher nicht dasselbe Gewicht zu legen, wie auf die anderen. Der sich aus OGATA und MATSUDAS Messungen der Dubletts  $H_2^{32}S-^{34}S$  und  $H_2^{33}S-H^{34}S$  ergebende Wert für das Dublett  $H^{32}S-^{33}S$  ist zum Vergleich in Klammern gesetzt in Tab. 2 mit angeführt. Abb. 2 zeigt eine Vergrößerung einer Aufnahme des Dubletts  $H^{32}S-^{33}S$ . Die Belichtungszeit hierfür betrug 30 min, während für die anderen Dubletts etwa 1 bis 3 min Belichtung benötigt wurden.

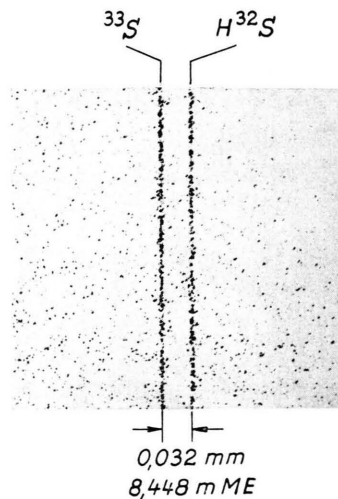


Abb. 2. Das Dublett  $H^{32}S-^{33}S$ .

Durch Kombination unserer Neumessungen der ersten drei Dubletts der Tab. 2 ergibt sich ein Wert für das fiktive Dublett  $^{16}O_2H_4-^{12}C_3$ :

$$I + II - III = ^{16}O_2^{14}H_4 - ^{12}C_3 = 21,141 \pm 0,018 \text{ mME.}$$

Nun besteht bezüglich der Masse von  $^1H$  zwischen den neuesten Ergebnissen verschiedenster Autoren recht gute Übereinstimmung:

EWALD <sup>2</sup>	1,008 141 $\pm$ 0,000 002 ME,
OGATA, MATSUDA <sup>7</sup>	1,008 145 $\pm$ 0,000 002 ME,
MATTAUCH, BIERI <sup>13</sup>	1,008 145 9 $\pm$ 0,000 000 5 ME,
SMITH <sup>9</sup>	1,008 143 5 $\pm$ 0,000 001 1 ME,
NIER u. a. <sup>11</sup>	1,008 143 9 $\pm$ 0,000 000 5 ME.

Unter Verwendung eines mittleren Wertes

$$^1\text{H} = 1,008\,144 \pm 0,000\,001 \text{ ME}$$

ergibt sich aus obigem fiktivem Dublett die Masse von  $^{12}\text{C} = 12,003\,812 \pm 0,000\,006 \text{ ME}$ . Zum Vergleich seien dazu unser früheres Ergebnis und die jüngsten Ergebnisse anderer Autoren angeführt:

EWALD <sup>2</sup>	1951	12,003 807	$\pm 0,000\,011 \text{ ME}$ ,
(Li <sup>8</sup> )	1952	12 003 804	$\pm 0,000\,017 \text{ ME}$ ,
OGATA, MATSUDA <sup>7</sup>	1953	12,003 844	$\pm 0,000\,006 \text{ ME}$ ,
MATTAUCH, BIERI <sup>13</sup>	1954	12,003 823 1	$\pm 0,000\,003\,3 \text{ ME}$ ,
(WAPSTRA <sup>10</sup> )	1955	12,003 803	$\pm 0,000\,005 \text{ ME}$ ,
SMITH <sup>9</sup>	1955	12,003 821 2	$\pm 0,000\,003\,8 \text{ ME}$ ,
NIER u. a. <sup>11</sup>	1955	12,003 817 4	$\pm 0,000\,001\,8 \text{ ME}$ .

Die Ergebnisse von Li und von WAPSTRA sind aus Kernumwandlungsdaten abgeleitet, sie liegen am tiefsten. Zwischen den massenspektrographischen Ergebnissen ist die Übereinstimmung erheblich besser geworden, als sie bis vor kurzem noch war. Dabei muß man allerdings von dem sicherlich zu hohen Ergebnis von OGATA und MATSUDA absehen.

Aus den Dubletts I, II, IV der Tab. 2 lassen sich unter Verwendung von

$$^1\text{H} = 1,008\,144 \pm 0,000\,001 \text{ ME}$$

die Massen von  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  errechnen. Ihre Abweichungen von den ganzen Massenzahlen sind im Vergleich zu früheren Ergebnissen in Tab. 3 angegeben.

Angemerkt sei hier, daß WAPSTRA bei der Ableitung seines Wertes für  $34 - ^{34}\text{S}$  die gemessenen Umwandlungsenergien der Reaktionen  $^{33}\text{S}(\text{d}, \text{p})$  und  $^{34}\text{S}(\gamma, \text{n})$  nicht mit verwendet hat, da sie im Gegen-

	$32 - ^{32}\text{S}$	$33 - ^{33}\text{S}$	$34 - ^{34}\text{S}$
OGATA, MATSUDA <sup>7</sup>	17 726 $\pm 8$	18 059 $\pm 37$	21 291 $\pm 19$
Li <sup>8</sup>	17 818 $\pm 42$	18 119 $\pm 44$	
WAPSTRA <sup>10</sup>	17 804 $\pm 26$	18 111 $\pm 30$	21 360 $\pm 50$
SMITH <sup>9</sup>	17 761,6 $\pm 2,4$		
NIER u. a. <sup>11</sup>	17 759,9 $\pm 0,9$		
jetzige Neumessung	17 756 $\pm 10$	18 060 $\pm 28$	21 319 $\pm 15$

Tab. 3. Abweichungen der Massen von  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  von den ganzen Massenzahlen in  $\mu\text{ME}$ .

satz zu massenspektrographischen und Mikrowellen-Ergebnissen zu einem um etwa  $500 \mu\text{ME}$  kleineren Wert für diese Differenz führen würden.

Nach den obigen Ausführungen wird es notwendig sein, unsere früheren Messungen nach der jetzigen neuerlichen Einengung des Strahlenganges zu überprüfen. Als Stichprobe wurde daher jetzt auch je eine Meßserie des viel umstrittenen Dubletts  $^{12}\text{CH}_4 - ^{16}\text{O}$  und des gleich großen Dubletts  $^{12}\text{CH}_3^{32}\text{SH} - ^{32}\text{S}^{16}\text{O}$  durchgeführt. Wir fanden  $36,370 \pm 0,005 \text{ mME}$  bzw.  $36,376 \pm 0,008 \text{ mME}$  in Übereinstimmung mit unserem früheren Ergebnis  $36,371 \pm 0,012 \text{ mME}^2$ . Zum Vergleich seien jüngste Ergebnisse anderer Autoren angeführt:

OGATA, MATSUDA	36,419 $\pm 0,006 \text{ mME}$ ,
MATTAUCH, BIERI	36,4086 $\pm 0,0038 \text{ mME}$ ,
SMITH	36,3899 $\pm 0,0041 \text{ mME}$ ,
NIER u. a.	36,3931 $\pm 0,0005 \text{ mME}$ .

Herrn Professor G. Joos möchten wir für sein förderndes Interesse an diesen Messungen danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat dankenswerterweise Mittel für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

<sup>13</sup> J. MATTAUCH u. R. BIERI, Z. Naturforschg. **9 a**, 303 [1954].