

Diese ist energetisch möglich, wenn die Trennungsenergie $D(\text{He}_2^+) \leq 24,46 - 21,56 = 2,90 \text{ eV}$ ⁷ (Differenz der Ionisierungsenergien von He und Ne). Spektroskopisch bestimmte⁸ und theoretisch berechnete⁹ Werte von $D(\text{He}_2^+)$ liegen bei 2,5 eV¹⁰.

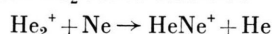
Da die Stromrate $\text{He}_2^+/\text{He}^+ + \text{HeH}^+$ bei unseren Meßdrucken $p \leq 1,8 \text{ Torr}$ nur einige Prozent des Ne^+ -Stromes ausmacht, entsteht Ne^+ vorwiegend durch Elektronenstoß und die zusätzliche Ne^+ -Bildung nach (III) liegt

⁷ Werte nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg.

⁸ W. WEIZEL, Bandenspektren, Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1931, pp. 255, 270.

⁹ L. PAULING I. c. ⁵. — S. WEINBAUM, J. Chem. Phys. 3, 547 [1935].

noch innerhalb unserer Meßgrenze. Es besteht ferner keine Korrelation zwischen der Bildung von HeNe^+ und der Abnahme von He_2^+ . Eine Reaktion



ist auch bereits aus energetischen Gründen weniger wahrscheinlich als (III).

Unabhängig von uns hat OSKAM¹¹ auf anderem Wege die Reaktion (III) im abklingenden Plasma bei höheren Drucken festgestellt. Er gibt hierfür einen hohen Wirkungsquerschnitt an zu $Q \approx 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$.

¹⁰ G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, D. van Nostrand Company, Inc., New York 1950, gibt 3,1 eV an. — W. H. CRAMER u. H. J. SIMONS, J. Chem. Phys. 26, 1272 [1957] finden aus Streumessungen He^+ an He 3,9 eV. Dieser Wert hängt jedoch sehr empfindlich ab vom angenommenen Gleichgewichtsabstand r_0 .

¹¹ H. J. OSKAM, Microwave Investigation of Disintegrating Gaseous Discharge Plasmas, Thesis, University of Utrecht 1957.

Die Verwendung von Methylchlorid zur massenspektrometrischen Isotopenanalyse von Chlor

Von W. HERZOG und E. DÖRNENBURG

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
(Z. Naturforsch. 13 a, 51–52 [1958]; eingegangen am 23. Oktober 1957)

Massenspektrometrische Messungen an Chlor und Chlorverbindungen sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden. In den meisten Arbeiten wurden dazu Gasionenquellen verwendet, in die das Chlor in Form von HCl ^{1–3}, COCl_2 ⁴, BCl_3 ^{5–6}, PCl_3 ⁷, AsCl_3 ⁷ oder SbCl_3 ⁷ eingeführt wurde. Auch Messungen mit Festkörperionenquellen⁸ wurden schon referiert.

Besonders geeignet sind jedoch für Isotopenanalysen mit Gasionenquellen statt der obengenannten Gase organische Verbindungen, da diese mit dem Metall der Zuleitungen und der Ionenquelle nicht reagieren und nicht zu Sorptionerscheinungen neigen, die die Messung angereicherter Proben durch Memory-Effekte beeinträchtigen. OWEN und SCHAEFFER⁹ entwickelten deshalb ein Verfahren, bei dem das Chlor zur massenspektrometrischen Analyse in CH_3Cl überführt wurde. Ausgangssubstanz war AgCl , das in NH_4Cl umgesetzt wurde; aus NH_4Cl ließ sich dann CH_3Cl in einer sehr einfachen Apparatur unter Vakuum durch Umsatz mit einem Gemisch aus CH_3OH und H_2SO_4 darstellen. Da

aber sämtliche Proben nur natürliches Chlor verschiedener Herkunft enthielten, läßt sich aus der Arbeit nicht entnehmen, ob bei Verwendung von CH_3Cl wirklich keine Memory-Effekte auftreten.

Aus Ionenwanderungsversuchen¹⁰ standen uns mehrere angereicherte Proben zur Verfügung, deren Isotopenzusammensetzung bereits durch Aktivierungsanalyse¹¹ bestimmt worden war, und die mittels eines Atlas-Massenspektrometers IS nochmals analysiert werden sollten. Dabei zeigte sich, daß auch bei der Messung stark angereicherter Chlors (Trennfaktor 7) keinerlei Störungen durch Memory-Effekte auftraten; außerdem konnte die benötigte Probenmenge auf ein Fünftel reduziert werden.

Darstellung von Ammoniumchlorid aus Silberchlorid

Da bei der Darstellung des CH_3Cl von NH_4Cl ausgegangen wird, mußten zuerst sämtliche Proben, die als AgCl vorlagen, in NH_4Cl überführt werden.

Dazu wurde das AgCl bei 600 °C im Wasserstoffstrom¹² reduziert, und das dabei entstehende HCl -Gas in NH_4OH absorbiert. Man erhielt so eine NH_4Cl -haltige Lösung, und nach dem Eindampfen zur Trockne reine NH_4Cl -Proben. Besondere Sorgfalt mußte auf die Wahl des Absorptionsgefäßes gelegt werden, um möglichst die ganze bei der Reduktion entstehende HCl -

¹ A. O. NIER u. E. E. HANSON, Phys. Rev. 50, 722 [1936].

² S. L. MADORSKY u. S. STRAUS, J. Res. Nat. Bur. Stand., Wash. 38, 185 [1947].

³ W. H. JOHNSTON u. J. R. ARNOLD, J. Chem. Phys. 21, 1499 [1953].

⁴ F. W. ASTON, Mass Spectra and Isotopes, Green and Co., New York 1941.

⁵ O. OSBERGHAUS, Z. Phys. 128, 366 [1950].

⁶ V. SCHÜTZE, J. Exp. Theor. Phys. 29, 486 [1955].

⁷ P. KUSCH, A. HUSTRULID u. J. TATE, Phys. Rev. 52, 840 [1937].

⁸ H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, S. 47.

⁹ H. R. OWEN u. A. O. SCHAEFFER, J. Amer. Chem. Soc. 77 (I), 898 [1955].

¹⁰ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. 13 a, 7 [1958].

¹¹ A. KLEMM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. 10 a, 282 [1955].

¹² G. MELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, V 2, S. 99.



Gasmenge als NH_4Cl zu binden. Deshalb wurde das Gas in einer Waschflasche, die mit einer feinporigen Fritte versehen war, in die Lösung gespült; außerdem wurde der Durchmesser der Waschflasche klein gehalten, um mit 50 ccm 10-proz. Ammoniaks einen möglichst hohen Flüssigkeitsstand (8 cm), und damit einen langen Reaktionsweg zu erhalten ohne hinterher eine allzu große Flüssigkeitsmenge eindampfen zu müssen.

Darstellung von Methylchlorid aus Ammoniumchlorid

Abb. 1 zeigt die Apparatur zur Darstellung von CH_3Cl aus NH_4Cl . In einem evakuierten, in einem Wasserbad erwärmten Reaktionskölbchen wurde NH_4Cl mit einem Gemisch aus CH_3OH und H_2SO_4 versetzt,

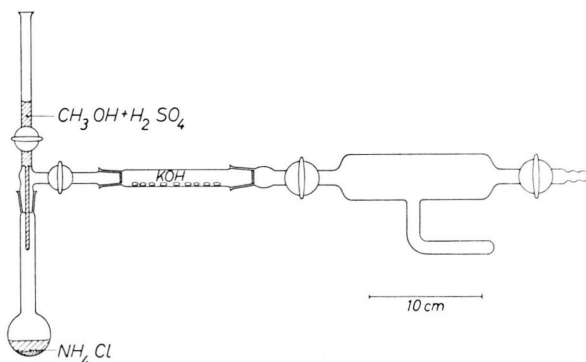
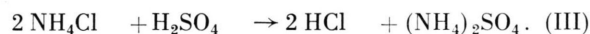
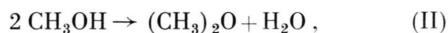
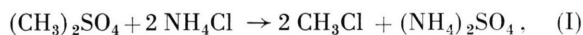


Abb. 1. Darstellung von CH_3Cl aus NH_4Cl .

das durch Lösen von 240 ml konz. H_2SO_4 in 40 ml H_2O und Zusatz von 350 ml CH_3OH unter dauerndem Umrühren und starkem Kühlen hergestellt worden war. Nach Umsatz der gesamten Substanz wurde das Kölbchen, soweit es mit Flüssigkeit gefüllt war, mittels einer Trockeneis-Spiritus-Kältemischung gekühlt, so daß nach dem Öffnen der Hähne nur die flüchtigsten Verbindungen in ein zum Anschluß ans Massenspektrometer bestimmtes vorher evakuiertes Gefäß strömen konnten. Da die Schilfe und Hähne bei der Erwärmung und Abkühlung oft nicht ganz dicht hielten, war an dem Gefäß ein Kühlfinger angebracht, in dem CH_3Cl während des Abpumpens der Luft mit flüssiger Luft ausgefroren werden konnte.

Nach OWEN und SCHAEFFER⁹ spielen sich bei der Erwärmung des Kölbchens die folgenden Reaktionen ab:



Das nach Reaktion III entstehende HCl -Gas kann durch Absorption an KOH vollständig beseitigt werden. Der nach Reaktion II entstehende Dimethyläther stört die massenspektrometrische Messung, weil das Ion der Masse 48 zur Berechnung der Isotopenzusammensetzung des Chlors benötigt wird und das Molekülion $(^{12}\text{CH}_3)_2^{18}\text{O}^+$ des Dimethyläthers diese Masse ebenfalls

belegt. Wegen der geringen Häufigkeit des ^{18}O (0,2%) braucht der $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ jedoch nicht beseitigt zu werden, wenn man sicher ist, daß sein Gehalt in der Gasprobe gewisse Grenzen, die durch die Meßgenauigkeit der Häufigkeitsmessung bestimmt sind, nicht überschreitet.

Wir analysierten deshalb die sonst zur Isotopenanalyse benutzten Reaktionsprodukte massenspektrometrisch auf ihre chemische Zusammensetzung. Dazu wurden jeweils 50 mg NH_4Cl mit 5 ml des Gemisches aus CH_3OH und H_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen (50–70 °C) umgesetzt. Nach 10 Minuten Reaktionszeit wurden die Kölbchen gekühlt. Anschließend konnte das Reaktionsprodukt in ein volumetriertes Gefäß übertreten. Die Analysen ergaben, daß der Gehalt der Gasproben an CH_3Cl bei Erhöhung der Temperatur von 50 auf 70 °C auf das 3-fache anstieg, während das Verhältnis CH_3Cl zu $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ stets größer als 7 : 1 blieb und mit steigender Temperatur zunahm; HCl -Gas war in den Proben nicht vorhanden, sondern am KOH vollständig absorbiert worden.

Da die Ausbeute sehr klein war – sie betrug nur 0,5% –, wurden mehrfach Proben, die aus NH_4Cl bei 50, 60, 70 und 80 °C hergestellt worden waren, mit technisch hergestelltem CH_3Cl verglichen. Dabei zeigte sich, daß innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,5% keine Fraktionierung der Isotope auftrat.

Trotz der geringen Ausbeute, die sich jedoch durch Reaktionszeiten von 2–3 Stunden auf das 20-fache steigern läßt, reicht die Gasmenge, die aus 10 mg NH_4Cl in 10 Minuten entsteht, für eine auf 0,5% genaue Messung der Isotopenhäufigkeit des Chlors aus. Die Reaktionstemperatur soll dabei 80 °C betragen.

Memory-Effekt

Eine Untersuchung des Memory-Effekts zeigte, daß innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,5% kein Memory-Effekt auftrat. Hierzu wurden 2 Gas-Proben gleicher Menge benutzt, eine natürliche und eine, in der ^{35}Cl mit einem Trennfaktor 7 angereichert war. Diese wurden abwechselnd nach jeweils 10 Minuten Pumpzeit unter Verwendung des gleichen Vorratsbehälters gemessen.

Mit dem Verfahren wurden schließlich insgesamt 19 Proben, in denen durch Ionenwanderung ^{35}Cl angereichert worden war¹⁰, gemessen. Die Resultate der massenspektrometrischen Analysen bestätigten die durch Aktivierungsanalyse bestimmten Werte für die Isotopenzusammensetzung der Proben innerhalb der Fehlergrenzen.

Wir danken Herrn Dr. A. KLEMM für sein stetes Interesse an der Arbeit.

Die massenspektrometrischen Gasanalysen wurden am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover mit einem analytischen Massenspektrometer mit Hochtemperatur-Einlaßteil der Atlas-Werke, Bremen, durchgeführt. Herrn Prof. Dr. SUHRMANN und Herrn Dr. MERTEN danken wir für ihre freundliche Unterstützung.