

## NOTIZEN

**Eine einfache Methode zur Bestimmung des H/D-Verhältnisses aus Feldionen-Massenspektren von  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{NH}_3/\text{ND}_3$ -Mischungen**

E. L. RICHTER und W. A. SCHMIDT

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 20 a, 317—319 [1965]; eingeg. am 9. Dezember 1964)

In Feldionen-Massenspektren des Wassers<sup>1, 2</sup> bzw. des Ammoniaks<sup>3</sup> treten u. a. Assoziationsionen der Art  $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_3$  auf. Diese Ionen können im Falle einer  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ - bzw. einer  $\text{NH}_3/\text{ND}_3$ -Mischung zu einer einfachen Bestimmung des H/D-Verhältnisses benutzt werden. Gegenüber der H/D-Bestimmung aus den Intensitäten beim Elektronenstoß-Massenspektrum bestehen folgende Vorteile: Der Massenbereich der Assoziationsionen ist nicht durch andere Linien des Wasser- bzw. Ammoniakspektrums überlagert, deshalb ist ein einfach-fokussierendes Spektrometer mit nur geringer Auflösung zur Analyse ausreichend. Außerdem geht der relative Fehler der Ionenstromintensität nur schwach in den Wert des H/D-Verhältnisses ein. Die Methode, die einen statistischen H-D-Austausch voraussetzt, wird an Hand zweier Beispiele diskutiert.

Die Untersuchungen wurden an einem 60°-Sektorfeldmassenspektrometer mit einer Feldemissionenquelle unter Verwendung von Platin- bzw. Eisenspitzentrichen geführt. Als Ionendetektor diente ein Sekundärelektronenvervielfacher. Am Gaseinlaßsystem angesetzte Probenkolben mit Einschlagbolzen enthielten die zu untersuchenden Mischungen unbekannten H-D-Gehalts.

In den Tabellen 1 a und 1 b sind jeweils für eine  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{NH}_3/\text{ND}_3$ -Mischung Ionenarten, ihre Massenzahlen (MZ) sowie die gemessenen Intensitäten (in willkürlichen Einheiten) angegeben. Dabei wurden die Assoziationsionen zur Vereinfachung in Form von Summenformeln geschrieben.

MZ	Ion	Intensität
17	$[\text{NH}_3^+]$	130
18	$[\text{NH}_2\text{D}^+ + \text{NH}_4^+]$	2 100
19	$[\text{NHD}_2^+ + \text{NH}_3\text{D}^+]$	12 000
20	$[\text{ND}_3^+ + \text{NH}_2\text{D}_2^+]$	23 500
21	$[\text{NHD}_3^+]$	21 500
22	$[\text{ND}_4^+]$	10 500
35	$[\text{N}_2\text{H}_7^+]$	1
36	$[\text{N}_2\text{H}_6\text{D}^+]$	15
37	$[\text{N}_2\text{H}_5\text{D}_2^+]$	60
38	$[\text{N}_2\text{H}_4\text{D}_3^+]$	200
39	$[\text{N}_2\text{H}_3\text{D}_4^+]$	295
40	$[\text{N}_2\text{H}_2\text{D}_5^+]$	250
41	$[\text{N}_2\text{HD}_6^+]$	140
42	$[\text{N}_2\text{D}_7^+]$	20

Tab. 1 b.  $\text{NH}_3/\text{ND}_3$ -Spektrum.

Die Spektren von Wasser bzw. Ammoniak zeigen im Auftreten der drei genannten Ionenarten einen verwandten Aufbau: Im Wasserspektrum die Ionen  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ , im Ammoniakspektrum  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_3$ ; daneben die Ionen, bei denen der Wasserstoff ganz oder teilweise durch Deuterium ersetzt ist. Die Bildung dieser Ionenarten erfolgt nicht in der Gasphase, sondern innerhalb einer mehrmolekularen Adsorptionsschicht, welche die felderzeugende Elektrode (Spitze) bedeckt.

Unter der eingangs erwähnten Voraussetzung, daß der H-D-Austausch innerhalb einer Ionenart statistisch, d. h. ohne Unterscheidung von H und D verläuft, gehorchen die entsprechenden Ionenstromintensitäten einfachen Binomialverteilungen, die für das Beispiel des Wasserspektrums die folgende Form haben:

$$[\text{H}_2\text{O}^+] = m^2, \quad [\text{HDO}^+] = 2m n, \quad [\text{D}_2\text{O}^+] = n^2; \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = m^3, \quad [\text{H}_2\text{DO}^+] = 3m^2 n, \\ [\text{HD}_2\text{O}^+] = 3m n^2, \quad [\text{D}_3\text{O}^+] = n^3; \end{array} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{H}_5\text{O}_2^+] = m^5, \quad [\text{H}_4\text{DO}_2^+] = 5m^4 n, \\ [\text{H}_3\text{D}_2\text{O}_2^+] = 10m^3 n^2, \quad [\text{H}_2\text{D}_3\text{O}_2^+] = 10m^2 n^3, \\ [\text{HD}_4\text{O}_2^+] = 5m n^4, \quad [\text{D}_5\text{O}_2^+] = n^5. \end{array} \right\} \quad (3)$$

Hierin bezeichnen  $m$  und  $n$  die Häufigkeiten von H und D. Für die Analyse interessiert allein das Verhältnis  $m/n$ , das sich aus Verteilung (3) besonders leicht (es treten keine Überlagerungen auf) und genau (es treten hohe Potenzen von  $m$  und  $n$  auf) ergibt. So erhält man z. B. für das Intensitätsverhältnis der Ionen der Massenzahlen 37 und 42

$$[\text{H}_5\text{O}_2^+]/[\text{D}_5\text{O}_2^+] = (m/n)^5, \quad m/n = \sqrt[5]{[\text{H}_5\text{O}_2^+]/[\text{D}_5\text{O}_2^+]}$$

Aus den Verhältnissen aller gemessenen Ionenintensitäten der Verteilung (3) ergab sich für das Wasserspektrum der Wert  $m/n = 2,38 \pm 0,15$ .

<sup>1</sup> H. D. BECKY, Z. Naturforsch. 14 a, 712 [1959].  
<sup>2</sup> W. A. SCHMIDT, Z. Naturforsch. 19 a, 318 [1964].

<sup>3</sup> W. A. SCHMIDT, 11. Feldemissions-Symposium, Cambridge/England 1964.

MZ	Ion	Intensität
18	$[\text{H}_2\text{O}^+]$	2 300
19	$[\text{HDO}^+ + \text{H}_3\text{O}^+]$	37 000
20	$[\text{D}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{DO}^+]$	48 000
21	$[\text{HD}_2\text{O}^+]$	25 000
22	$[\text{D}_3\text{O}^+]$	2 200
37	$[\text{H}_5\text{O}_2^+]$	20 000
38	$[\text{H}_4\text{DO}_2^+]$	35 000
39	$[\text{H}_3\text{D}_2\text{O}_2^+]$	30 000
40	$[\text{H}_2\text{D}_3\text{O}_2^+]$	14 000
41	$[\text{HD}_4\text{O}_2^+]$	2 800
42	$[\text{D}_5\text{O}_2^+]$	250

Tab. 1 a.  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Spektrum.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Zur Prüfung, ob die Annahme einer statistischen Verteilung gerechtfertigt ist, zeigt Tab. 2 den Vergleich der Meßwerte mit den für  $m/n = 2,38$  berechneten Werten. Die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen (Ionenstromschwankungen bis zu 30%) ist gut und rechtfertigt die oben gemachte Annahme.

MZ	statist. Verteilung	gemessene Verteilung
37	17,1%	19,6%
38	36,5%	34,3%
39	30,6%	29,4%
40	12,9%	13,7%
41	2,7%	2,74%
42	0,2%	0,26%

Tab. 2.

Beim Spektrum der  $\text{NH}_3/\text{ND}_3$ -Mischung ergab sich aus den Ionenstromintensitäten der Massenzahlen 35 bis 42 der Wert  $m/n = 0,665 \pm 0,07$ . Auch hier zeigen die Meßwerte nur geringe Abweichungen von den berechneten Werten (Tab. 3).

MZ	statist. Verteilung	gemessene Verteilung
35	0,1%	0,1%
36	1,7%	1,5%
37	7,8%	6,1%
38	19,4%	20,4%
39	29,0%	30,0%
40	26,2%	25,4%
41	13,0%	14,3%
42	2,8%	2,0%

Tab. 3.

Schließlich untersuchen wir noch den Bereich der Massen 18–22 des Wasserspektrums, um zu prüfen, ob sich auch dort die Intensitäten durch die entsprechenden Verteilungen (1) und (2) beschreiben lassen. Die Rechnung scheint zunächst erschwert, da sich (1) und (2) in den Massenzahlen 19 und 20 überlagern. Es ergibt sich eine resultierende Verteilung, die nicht nur von  $m/n$ , sondern auch vom feldstärkeabhängigen Verhältnis

$$\alpha = \frac{[\text{H}_2\text{O}^+] + [\text{HDO}^+] + [\text{D}_2\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{DO}^+] + [\text{HD}_2\text{O}^+] + [\text{D}_3\text{O}^+]}$$

bestimmt wird. Diese Verteilung hat die in Tab. 4 dargestellte Form.

MZ	Ion	Verteilung
18	$[\text{H}_2\text{O}^+]$	$\alpha m^2$
19	$[\text{HDO}^+ + \text{H}_3\text{O}^+]$	$2 \alpha m n + m^3$
20	$[\text{D}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{DO}^+]$	$\alpha n^2 + 3 m^2 n$
21	$[\text{HD}_2\text{O}^+]$	$3 m n^2$
22	$[\text{D}_3\text{O}^+]$	$n^3$

Tab. 4.

Verteilung (1) ist daher gegenüber Verteilung (2) um den Faktor  $\alpha$  gestreckt. Für den Fall des deuteriumfreien Wasserspektrums wurde die Funktion  $\alpha = \alpha(F)$  bereits gemessen<sup>2</sup> (Abb. 1); sie gilt auch für die entsprechenden Ionen der  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung. Mit den Meßwerten (MZ 18–22) aus Tab. 1 a und der bekannten Feldstärkeabhängigkeit (Abb. 1) ergibt sich  $\alpha = 0,114$ . Tab. 5 zeigt das für  $\alpha = 0,114$  und  $m/n = 2,38$

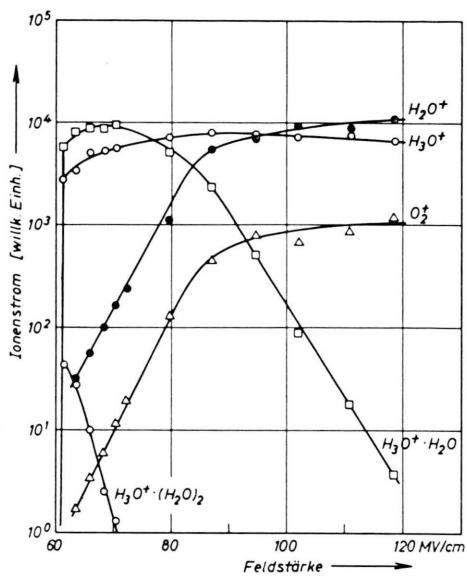


Abb. 1. FE-Massenspektrum des reinen Wassers in Abhängigkeit von der Feldstärke (Pt-Spitze).

erhaltene Ergebnis. Zwischen der berechneten und der gemessenen Verteilung besteht auch in diesem Massenbereich gute Übereinstimmung.

MZ	statist. Verteilung	gemessene Verteilung
18	1,6%	2,0%
19	35,2%	32,2%
20	42,8%	42,0%
21	17,9%	21,9%
22	2,5%	1,9%

Tab. 5.

Die beschriebene Methode eignet sich für schnelle Routineuntersuchungen des Deuteriumgehalts von Wasser bzw. Ammoniak. Sie beruht auf der Bildung von Assoziationsionen, deren Intensitätsverhältnisse ein empfindliches Maß für das vorhandene Deuterium sind. Ein besonderer Vorteil liegt in der prinzipiellen Genauigkeit des Analysenergebnisses, das selbst von starken Schwankungen des Ionenstroms nur wenig beeinflußt wird.

Die von den Verfassern benutzte Ionenquelle mit Spitzenelektroden zeigt Ionenstromschwankungen von 20–30%, die mit einem Fehler von 5–10% in das Analysenergebnis eingehen. Aus diesem Grund sind

Spitzelektroden keineswegs zu empfehlen — sie dienen hier nur zur Demonstration der Methode.

BECKEY<sup>4</sup> entwickelte Ionenquellen mit Drahtemittern, die sich durch eine um den Faktor 100 höhere Konstanz auszeichnen. Mit diesen Ionenquellen ließe sich eine Genauigkeit von 0,2–0,3% bei der Bestimmung des H/D-Verhältnisses erreichen. Bei der Untersuchung

von Proben mit nahezu natürlichem H-D-Gehalt wirkt sich die endliche Nachweisgrenze des Spektrometers auf die Genauigkeit des Analysenergebnisses aus. Beispielsweise beträgt bei Verwendung eines Drahtemitters für  $m/n = 10^3$  und eine Nachweisgrenze von  $1 : 10^6$  der Fehler etwa 0,7%.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. BRILL für die Förderung der Arbeit.

<sup>4</sup> H. D. BECKEY, Z. Instrumentenk. 71, 51 [1963].

## Fluorescence Spectrum of Terbium Phthalate

S. P. SINHA

Cyanamid European Research Institute  
Cologny (Geneva), Switzerland

(Z. Naturforschg. 20 a, 319 [1965]; eingegangen am 16. Januar 1965)

Earlier we have described<sup>1</sup> the fluorescence spectra of europium phthalate and naphthalate along with the dipyridyl complexes of samarium, europium, gadolinium, terbium, and dysprosium excited by the intra-

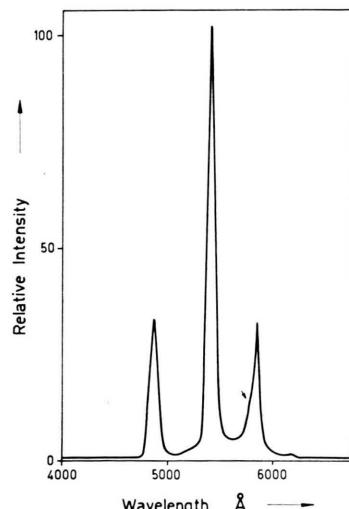


Fig. 1. Fluorescence spectrum of terbium phthalate at room temperature. The arrow shows the position of the shoulder at 5800 Å.

molecular energy transfer from the ligand to the metal ions. The data on terbium phthalate and naphthalate were lacking in that paper. In the meantime we have obtained these data. Unfortunately, under the same experimental conditions terbium naphthalate does not show any fluorescence in contrast to the increase in relative intensities of the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  and  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  transitions in europium naphthalate<sup>1, 2</sup>. An explanation to account for this fact is that possibly the donor triplet level lies below the acceptor level of the terbium naphthalate chelate. However, the characteristic green fluorescence was observed in the terbium phthalate complex.

The fluorescence spectrum of terbium phthalate was obtained by exciting the complex in the solid state by monochromatic radiation of 292 m $\mu$  corresponding to the highest peak in the excitation spectrum. Fig. 1 presents the fluorescence spectrum as obtained with an Aminco recording spectrofluorometer<sup>3</sup> at room temperature. The fluorescent transitions from the excited  $^5F_4$  level to the ground  $^7F$  multiplets are tabulated in Table 1. The positions of the  $^7F$  multiplets as obtained in this experiment are in good agreement with the calculated values<sup>4</sup>.

Wavenumber in $\text{cm}^{-1}$	Transition	Position of $^7F$ levels above ground level
20555	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	0
18450	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	2105
17240	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	3315
17094	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	3461
16194	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	4361

Table 1. Fluorescent Transitions in the Terbium Phthalate Complex.

<sup>3</sup> The author wishes to thank Konttron A.G., Zürich, and especially Mr. K. Rudow for putting the apparatus at his disposal.

<sup>4</sup> K. S. THOMAS, S. SINGH, and G. H. DIEKE, J. Chem. Phys. 38, 2180 [1963].

<sup>1</sup> S. P. SINHA, C. K. JØRGENSEN, and R. PAPPALARDO, Z. Naturforschg. 19 a, 434 [1964].

<sup>2</sup> S. P. SINHA, Complexes of the Rare Earths, Pergamon Press, Oxford 1965.