

messungen und der vorgegebenen Form der Proben nicht möglich. Durch Aufnahme einer $U(I)$ -Kennlinie konnte festgestellt werden, daß Ohmsche Kontakte vorliegen.

NH₄J-Einkristalle des CsCl-Typs

PETER BRAUER

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 26 a, 1240—1241 [1971]; eingegangen am 25. Mai 1971)

In den zahlreichen Arbeiten über Ammonhalogenidkristalle pflegen Untersuchungen am Jodid in der Phase mit CsCl-Struktur (und an den bei weiterer Temperaturerniedrigung aus dieser entstehenden Phasen, aber auch an den in ihnen erzeugbaren Farbzentren etc.) zu fehlen, vermutlich aus dem Grunde, weil NH₄J-Kristalle mit CsCl-Struktur oberhalb -17°C instabil sind, Einkristalle also bei Temperaturen unterhalb -17°C gezüchtet und manipuliert werden müssen. Das Unbefriedigende dieses Zustandes veranlaßt den Verfasser, sich um die Zucht solcher Einkristalle zu bemühen: Vorläufige Ergebnisse zeigt Abb. 1.

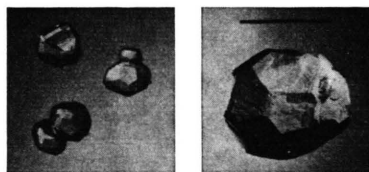


Abb. 1. NH₄J-Kristalle mit CsCl-Struktur in der Mutterlauge bei -24°C . Etwa natürliche Größe; der schwarze Strich ist ein 1 cm langer, neben dem Kristall liegender Pt-Draht.

Nachdem Versuche, Einkristalle aus Lösungen mit organischen Lösungsmitteln (Methanol u. a.) zu züchten, erfolglos verlaufen waren, gelang es schließlich, aus wäßrigen Lösungen große, klare Einkristalle zu erhalten. Der Verfasser hatte damit einen Vorschlag von Herrn R. NITSCHKE (Kristallographisches Institut der Universität Freiburg) befolgt, der ihn auf den Umstand hingewiesen hatte, daß der Bodenkörper gesättigter wäßriger NH₄J-Lösungen bis herunter zu $-27,5^\circ\text{C}$ aus NH₄J besteht¹. Man hat also einen Arbeitsbereich zwischen -17° und -27°C zur Verfügung, in dem die Löslichkeit mit der Temperatur steigt. Die NH₄J-Kristalle (des CsCl-Typs) neigen ebenso wie die analogen des Bromids und Chlorids extrem zum dendritischen Wachstum, so daß trachtändernde Zusätze auch beim NH₄J leider nötig sind; Pektin (4 g pro 1 l Wasser) erwies sich im vorliegenden Fall als viel wirksamer als Harnstoff. Die Tracht mit Rhombendodekaederflächen ist typisch für Pektinzusatz (Abb. 1).

Zur strukturellen Identifizierung der Kristalle wurde das Excitonen-Reflexionsspektrum benutzt, das nach

Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

den Messungen des Verfassers an gepreßten polykristallinen Spiegeln für CsCl-Phase und NaCl-Phase verschieden ist². Dazu wurden die Kristalle aus der Mutterlauge genommen, mechanisch mit Fließpapier und Zellstoff und sodann unter Vakuum mit P₂O₅ einen Tag lang getrocknet und schließlich in die Reflexions-Apparatur überführt und dort justiert. Sämtliche Arbeitsgänge mußten ohne Erwärmung über -20°C durchgeführt werden. Gemessen wurde an gewachsenen äußeren Flächen, die zwar nach der geschilderten Behandlung sicher nicht gerade die Bedingungen für einwandfreie Reflexionsmessungen erfüllten, deren Reflexionsspektren (Abb. 2, obere Kurve) aber dennoch die Excitonenmaxima bei genau den für die Tieftemperatur-

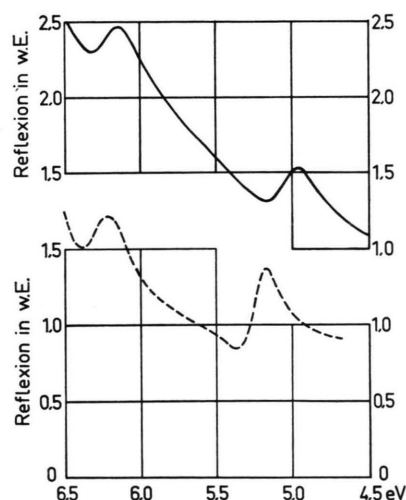


Abb. 2. Obere ausgezogene Kurve: Reflexionsspektrum bei -24°C einer äußeren abgetrockneten Fläche eines NH₄J-Kristalls wie in Abb. 1. Untere gestrichelte Kurve: Reflexionsspektrum bei -15°C des vorübergehend auf Zimmertemperatur erwärmten, jetzt kristallinen Stückes. Die resp. Excitonenbanden liegen bei den, beiden Phasen eigentümlichen, Energien².

phase (CsCl) geltenden Energien (siehe², dort Abb. 1) zeigten. Andererseits schlug das Reflexionsspektrum in das der Hochtemperaturphase (NaCl) um (Abb. 2, untere Kurve), wenn der Kristall zwischendurch einige Stunden auf Zimmertemperatur gebracht worden war. Reflexionsmessungen waren auch hier noch möglich, da die Phasenänderung äußerlich nur an einer Trübung erkennbar war und das entstehende polykristalline Stück die Tracht des ursprünglichen Kristalls noch

¹ Siehe z. B. F. E. C. SCHEFFER, Proc. Sect. Science Koninkl. Nederlandse Akad. Amsterdam 19, 798 [1917].

² P. BRAUER, Z. Naturforsch. 25 a, 788 [1970].



erkennen ließ. Röntgenographisch zeigte es NaCl-Struktur.

Bei Anwesenheit von Lösungsmittel ist die Zerstörung der Kristalle bei der Phasenänderung grob sichtbar; es entstehen weiße, undurchsichtige, leicht zerdrückbare Klumpen. Die Bildung der NaCl-Phase ist

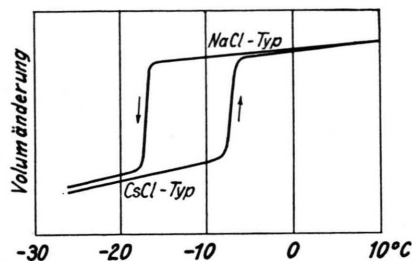


Abb. 3. Volumänderung eines Breies von NH_4J und gesättigter Lösung bei der Phasenänderung CsCl-Typ $\longleftrightarrow$ NaCl-Typ. Die Volumänderung (Stufe) $\Delta V/V$ beträgt rund 14%.

mit einer Volumvergrößerung von ca. 14% verbunden, die sich leicht direkt messen ließ mit einer früher verwendeten Apparatur³; das Meßresultat zeigt Abb. 3.

Der Verfasser glaubt, daß nun ein dem Studium der Tieftemperaturphasen des NH_4J im Wege stehendes Hindernis beseitigt ist.

Der Dank des Verfassers gilt in erster Linie Herrn R. NITSCHKE, Kristallographisches Institut der Universität, für den entscheidenden Ratschlag (s. Abs. 2), ferner Herrn G. BRANDT, Institut für Angew. Festkörperphysik, Freiburg i. Br., für die Röntgen-Aufnahme (s. Abs. 3), sowie Herrn K. BITTERMANN für Diskussionen und Frau I. HEIMBURGER für photographische Hilfe. Die Fa. Gebrüder Haake, Karlsruhe, stellte in einem kritischen Moment während der Kristallzucht großzügigerweise einen Leih-Thermostaten zur Verfügung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdankt der Verfasser den benutzten kleinen Kälte-Thermostaten (Kryothermat KT 41 von Gebr. Haake, Karlsruhe), den SEV Valvo 56 UVP und den Verstärker Atlas DC 60.

³ P. BRAUER, Z. Naturforsch. **13a**, 405 [1958].

The Isotopic Abundance of Neon, Argon and Krypton *

CHARLES E. MELTON, W. MASSEY, and B. N. ABELS

Department of Chemistry, University of Georgia
Athens, Georgia 30 601

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1241—1242 [1971]; received 15 December 1970)

Two research mass spectrometers combined with careful experimental techniques have been used to redetermine the isotopic abundances of atmospheric neon, argon and krypton. No instrumental correction factor was necessary to duplicate the known results for neon. The new isotopic abundance of argon is essentially identical to that previously obtained by Nier. On the other hand, some differences in the present and previous values were noted in the isotopic abundance of krypton. The new values for the nuclides of krypton are

$$\begin{aligned} {}^{78}\text{Kr} &= 0.355 \pm 0.001, & {}^{83}\text{Kr} &= 11.536 \pm 0.009, \\ {}^{80}\text{Kr} &= 2.256 \pm 0.007, & {}^{84}\text{Kr} &= 56.982 \pm 0.01, \\ {}^{82}\text{Kr} &= 11.553 \pm 0.009, & {}^{86}\text{Kr} &= 17.318 \pm 0.009. \end{aligned}$$

The atomic weight calculated on the basis of these new values and ${}^{12}\text{C} = 12.0000$ is 83.8005 ± 0.001 amu.

Introduction

For over half a century, researchers¹ have been endeavoring to obtain exact values for the isotopic abundances of the elements by mass spectrometry. The task is not easy because of the many possible sources of errors in a given determination. For example, mass discrimination present in either the sampling technique or in the electrodynamics of the instrument can lead to

rather large errors in the isotopic abundance of elements which have large differences in the masses of the nuclides. Furthermore, background (ions from residual gas in the instrument) may interfere with the determination of the exact abundance of a given nuclide. In the past, mass discrimination in the instrument has been corrected for by calibration with carefully prepared standards of separated stable isotopes². This technique suffers from the disadvantage that the observed isotopic abundance is of no greater accuracy than that of the prepared standards. Consequently, a direct determination of the isotopic abundance could give more accurate results.

The purpose of this study was to determine the isotopic abundance of argon and krypton by a direct determination (without the use of an instrument correction factor). Particular attention was to be given to instrumental parameters which are responsible for various kinds of mass discrimination. To test the accuracy of the instrument, the isotopic abundance of neon was to be determined and compared to the known value^{3, 4}.

Experimental

A determination of the relative abundance of the isotopes of an element requires equal collection efficiency for ions of widely differing masses and kinetic energies. This means experimentally that discrimination (mass and energy) must be essentially eliminated. Since the ion source of the mass spectrometer is primarily responsible for such discrimination, particular attention must be given to the design of the ion source. To do

¹ F. W. ASTON, Phil. Mag. **39**, 449 [1920].

² A. O. NIER, Phys. Rev. **77**, 789 [1950].

³ P. EBERHARDT, O. EUGSTER, and K. MARTI, Z. Naturforsch. **20 a**, 623 [1965].

⁴ J. R. WALTON and A. E. CAMERON, Z. Naturforsch. **21 a**, 115 [1966].

Reprints request to Prof. Dr. C. E. MELTON, Department of Chemistry, University of Georgia, Athens/Georgia 30 601, USA.

* Research sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission under Contract No. AT-(40-1)-3729 with the University of Georgia.

this, one starts with the equation of motion for a particle in a combined electric and magnetic field. The relationships are⁵

$$d\mathbf{p}/dt = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1)$$

and

$$dE/dt = e \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \quad (2)$$

where e is the charge on the electron, $\mathbf{p}$ is the momentum, $\mathbf{E}$ is the electric field, $\mathbf{v}$ is the velocity, $\mathbf{B}$ is the magnetic field and E is the energy.

In a well designed ion source, $d\mathbf{p}$ and dE are always in the direction of the ion exit slits. Thus, one must satisfy Eqs. (1) and (2) with this restriction. Equation (2) is easily satisfied by requiring the electric field to be in the direction of $\mathbf{v}$ ($\cos \theta = 1$). This restriction also satisfies Eq. (1) for the special case of $B = 0$. In isotopic abundance work on gases, this special case can not be realized because a weak magnetic field is necessary to collimate the ionizing electrons. Consequently, we must minimize the $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ term of Eq. (1). The effect of $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ can be minimized by a geometrical approach. The effect of $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ is greatest in the region near the electron beam where $\mathbf{E}$ is small and $\mathbf{B}$ is large. By constructing a large ion exit slit in the ionization chamber, large with respect to the diameter of the electron beam, ions with respect to the diameter of the electron beam, ions with small momenta directed away from the normal ion path can be transmitted through the ion source. Thus, ions with a component of velocity away from the slit system will be collected. The ion exit slit in the present high transmission ion source measured 0.250" by 0.500".

The neon, argon and krypton samples were research grade and were used without further purification. The gas was transferred from the original container to a sample container by means an auxiliary borosilicate glass vacuum system. The auxiliary system was evacuated by a three stage mercury diffusion pump and had a base pressure of 2×10^{-8} Torr. All stopcocks were lubricated with Apiezon N high vacuum grease.

Results and Discussion

One source of isotopic fractionation in the rare gases is that of recovering the sample from the atmosphere. Previous work on neon^{3,4} showed conclusively that neon from commercial sources has undergone little if any isotopic fractionation. We therefore concluded commercial sources of heavier argon and krypton were acceptable as samples. All samples were obtained from at least two different vendors.

Results for the three elements are given in Tables I, II and III. The values given represent the average from about fifty different experiments on each instrument. One experiment consisted of six different scans of each isotope. The magnet was scanned both up and down to cancel the effect of the slight decrease in pressure ($\sim 1\%$ per hour) due to gas loss from the reservoir.

⁵ C. E. MELTON, Principles of Mass Spectrometry and Negative Ions, Marcel Dekker, New York 1970.

⁶ A. O. NIER, Phys. Rev. **79**, 450 [1950].

Table 1. Isotopic abundance of atmospheric neon.

Nuclide	this study	W^a	E^b
²⁰ Ne	90.512 ± 0.008	90.514 ± 0.03	90.50 ± 0.07
²¹ Ne	0.267 ± 0.001	0.266 ± 0.005	0.268 ± 0.002
²² Ne	9.221 ± 0.006	9.220 ± 0.03	9.23 ± 0.07

Table 2. Isotopic abundance of atmospheric argon.

Nuclide	this study	Percent	NIER ^c
³⁶ Ar	0.339 ± 0.001		0.337 ± 0.001
³⁸ Ar	0.064 ± 0.001		0.063 ± 0.001
⁴⁰ Ar	99.597 ± 0.001		99.600 ± 0.001

Table 3. Isotopic abundance of atmospheric krypton.

Nuclide	this study	Percent	NIER ^d
⁷⁸ Kr	0.355 ± 0.001		0.354 ± 0.002
⁸⁰ Kr	2.256 ± 0.007		2.27 ± 0.01
⁸² Kr	11.553 ± 0.009		11.56 ± 0.02
⁸³ Kr	11.536 ± 0.009		11.55 ± 0.03
⁸⁴ Kr	56.982 ± 0.01		56.90 ± 0.1
⁸⁶ Kr	17.318 ± 0.009		17.37 ± 0.02

We note that the results for neon and argon are almost identical to those given by previous workers²⁻⁴. On the other hand, the results for krypton differ somewhat from that previously reported⁶. The previous study showed ⁸²Kr and ⁸³Kr to be almost equal in abundance. We find the abundance of ⁸²Kr to be about 0.2% higher than that for ⁸³Kr. The abundance of ⁸⁶Kr is also somewhat lower than that previously reported⁶. The results for krypton were obtained both with and without neon present. We, therefore, conclude that the correct results for neon taken under identical conditions is evidence for correct results for krypton.

From the present values for the isotopic abundance of these rare gases and the atomic masses compiled by KÖNIG, MATTAUCH and WAPSTRA⁷, one can calculate the atomic weight of these elements. Results are given in Table IV.

Table 4. Atomic weight of neon, argon, and krypton (¹²C=12.0000).

Element	Weight (amu)
neon	20.1793 ± 0.0008
argon	39.9475 ± 0.0001
krypton	83.8005 ± 0.0010

^a see Ref. ⁴. ^b see Ref. ³. ^c see Ref. ². ^d see Ref. ⁶.

In summary, we have redetermined the isotopic abundance of neon, argon and krypton. These results show that a research mass spectrometer combined with proper experimental techniques can be used to determine directly isotopic abundance.

⁷ L. A. KÖNIG, J. H. E. MATTAUCH, and A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **31**, 18 [1962].