Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 26 (1953)

Heft: VI

Artikel: Über die Bestimmung der Massendifferenzen von [FORMEL] mit einer Elektronenstossionenquelle an einem doppelfokussierenden Massenspektrographen

Autor: Engler, A. / Hintenberger, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112431

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 07.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über die Bestimmung der Massendifferenzen von $^{12}CH_2-^{14}N$, $^{12}CH_4-^{16}O$, $^{12}C_2H_4-^{14}N_2$ und $^{12}C_3H_4-^{40}A$ mit einer Elektronenstossionenquelle an einem doppelfokussierenden Massenspektrographen

(Aus dem Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern und dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.)

von **A. Engler***) und **H. Hintenberger.****)

(12. VIII. 1953.)

Summary. The above mass differences have been measured with a double focussing mass-spectrograph of the Mattauch-Herzog type.

The ions were obtained from an electron impact ion source combined with an electrostatic immersion lens. A short description of this arrangement is given.

An doppelfokussierenden Massenspektrographen wird auch heute noch fast ausschliesslich die Kanalstrahlröhre oder der Dempster-Funken zur Ionenerzeugung benutzt. Da sich Elektronenstossionenquellen sehr gut zur Herstellung von massenspektroskopischen Dubletts eignen[1]), haben wir eine solche Ionenquelle, die von dem einen von uns (H. H.) schon längere Zeit an einem Massenspektrometer Verwendung fand, mit Hilfe einer Rohr-Immersionslinse[2]), an der eine Beschleunigungsspannung von 15 kV lag (Fig. 1), an einen doppelfokussierenden Massenspektrographen vom Mattauch-Herzogschen Typ[3]) gesetzt. Dadurch wurde der Austrittsspalt der Ionenquelle auf den Eintrittsspalt des Massenspektrographen abgebildet. Es konnten damit die Linien von Molekülionen, insbesondere von komplizierten Kohlenwasserstoffionen, die als Vergleichslinien sehr erwünscht sind, mit viel grösserer Intensität als mit der Kanalstrahlröhre erhalten werden (Fig. 2).

Mit dieser Anordnung wurden die 4 Dubletts CH_2—N, CH_4—O, C_2H_4—N_2 und C_3H_4—^{40}A aufgenommen und daraus die in der Tabelle ersichtlichen Massendifferenzen ermittelt.

---

*) Phys. Institut der Universität Bern.

**) Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

Um von systematischen Fehlern möglichst unabhängig zu werden[4]), wurden die Dubletts bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen und waren deshalb über die ganze Plattenlänge verteilt. Es zeigte sich kein systematischer Gang von ΔM mit der Feldstärke bzw. mit der Lage der Linien auf der Photoplatte. Als Dispersions-

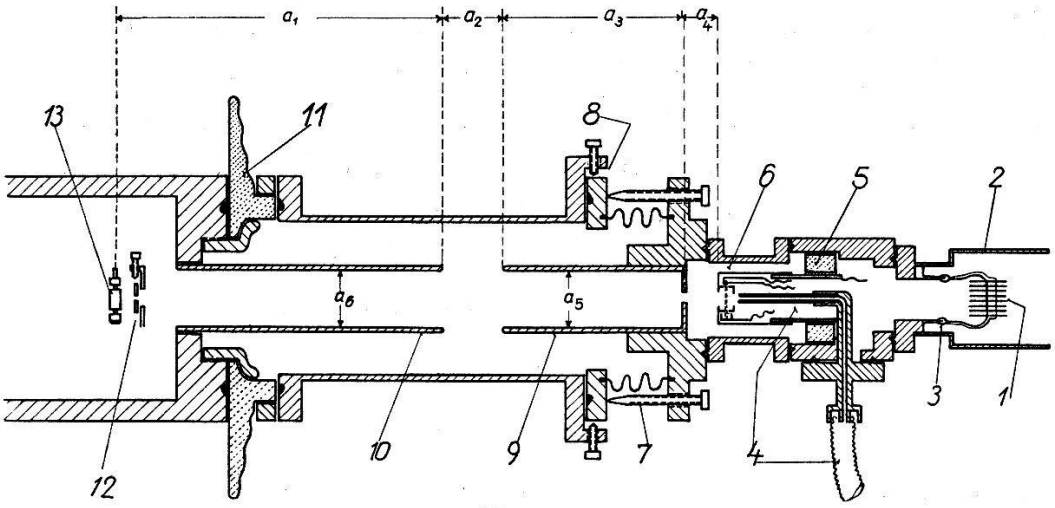

Fig. 1.

Schematische Skizze der Ionenquelle mit Beschleunigungslinse: 1. Stromzuführungen zur Ionenquelle; 2. Schutzhülle; 3. Glasmetallverschmelzung; 4. Gaszuleitung (kann auch durch ein Verdampfungsöfchen ersetzt oder zugleich mit einem Verdampfungsöfchen angebracht werden); 5. Keramikisolator für 5 KV; 6. Elektronenstossionenquelle (siehe z. B. Zitat 14); 7. Stellschrauben; 8. Kreuzschlitten; 9. und 10. Zylinderelektroden der Beschleunigungslinse (Zitat 2), Abstände in mm: $a_1 = 134$, $a_2 = 36$, $a_3 = 100$, $a_4 = 20$, $a_5 = a_6 = 36$. Die Beschleunigungsspannung der Ionen wird von einem Gleichrichtergerät für 0 bis 20 KV, 1 mA und 1% Welligkeit geliefert. Die Spannung für Elektrode 9 wird von einem Hochohmpotentiometer (80 $M\Omega$ Gesamtwiderstand) abgenommen und beträgt ca. 90% der gesamten Ionenbeschleunigungsspannung (innerhalb der Fehlergrenzen von 10% in Übereinstimmung mit dem aus der Spangenberg-Fieldschen Arbeit (2) folgenden Werten). Elektrode 10 liegt an Erde. 11. Keramikisolator für 25 KV. 12. Blende. 13. Eintrittsspalt zum Massenspektrographen (Walzenspalt; siehe z. B. Zitat 14). Beschleunigungsspannung für die Elektronen: 0 bis 300 V Anodenbatterien. Glühkathode: 0,3 mm Wolframdraht, Heizstrom 5 bis 10 A, Elektronenstrom 1 bis 10 mA, Heizakku 6 V, 200 Ah; Widerstand im Heizkreis 2 Ω variabel. Statt der Elektronenstossionenquelle kann auch eine thermische Ionenquelle oder ein Hochfrequenzfunke angebracht werden.

linien wurden die auf beiden Seiten bei den benachbarten Massenzahlen liegenden Kohlenwasserstofflinien verwendet (symmetrische Dispersionslinien). Die Auswertung erfolgte nach dem von Mattauch und Waldmann ausgearbeiteten Verfahren (Zitat [5]), Formel 28 bzw. 28').

Die Messungen an N und N_2 bei den Massenzahlen 14 und 28 stimmen untereinander ausgezeichnet und auch sehr gut mit Mes-

sungen von NIER und ROBERTS[6]) und OGATA und MATSUDA[7])[8]) überein, dagegen liegt unser Messwert wesentlich höher als die Werte von EWALD und der neuerdings von L. SMITH erhaltene Wert. Die für das Sauerstoffdublett gemessene Massendifferenz stimmt innerhalb der Fehler mit den Messungen von SMITH, von MATTAUCH und BÖNISCH und mit den korrigierten Werten von OGATA und MATSUDA, dagegen schlecht mit den Ergebnissen von NIER überein. Auch beim Argondublett ergibt sich eine Diskrepanz besonders zu dem von NIER und ROBERTS gemessenen Wert. Der Grund für diese Diskrepanz kann bei diesem Dublett vielleicht in folgendem Umstand

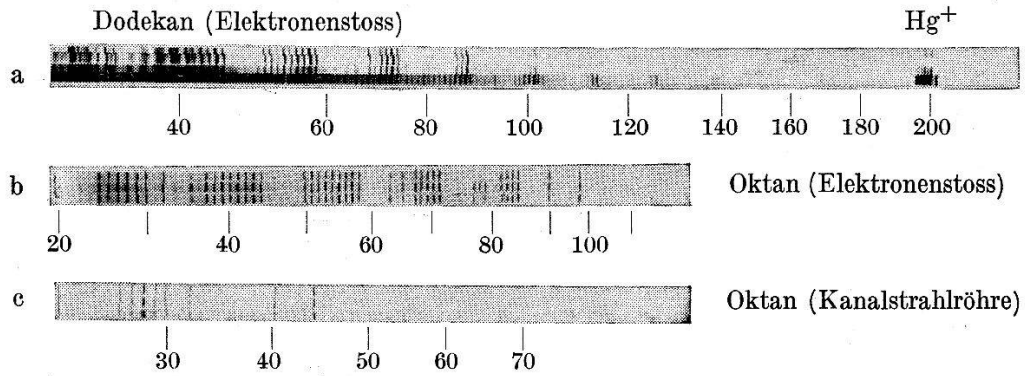

Fig. 2.

a) und b) Massenspektren von Dodekan und Oktan. Die Ionen wurden mit einer Elektronenstossionenquelle erhalten (zur Festlegung der Massenskala bei hohen Massen wurde etwas Quecksilberdampf zugefügt). c) Massenspektrum von Oktan bei etwa gleicher Belichtungszeit (5 min). Die Ionen wurden mit einer Kanalstrahlröhre erzeugt. (Die einzelnen untereinander auf einer Platte liegenden Spektren stammen aus Justieraufnahmen zur Einstellung auf grösste Intensität.)

zu suchen sein: Die Linie $^{12}C_3H_4$ bei der Masse 40 hat stets als schwachen Begleiter die Linie $^{12}C_2{}^{13}CH_3$, die erst bei einem Auflösungsvermögen von über 11000 von der Hauptlinie getrennt werden kann. Mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer von NIER ist bisher kein Auflösungsvermögen erreicht worden, das gross genug war, um diese Störlinie abzutrennen. NIER und Mitarbeiter bringen daher für nicht aufgelöste Störlinien eine Korrektur an, die im Falle der verhältnismässig starken $^{13}C^{12}C_2{}^1H_3$-Linie etwa 0,4% beträgt. Wir glauben, dass die Diskrepanz unseres Messwertes für das Argondublett und den Messwert von NIER und ROBERTS darauf zurückzuführen ist, dass diese Korrektur für die nicht aufgelöste Linie nicht so genau ist, als es nach den von NIER angegebenen Fehlern der Fall sein müsste.

Wir haben bei unseren Argon-Messungen 7 intensitätsgleiche Dubletts verwendet, bei denen die schwache $^{13}C^{12}C_2H_3$-Linie deutlich

Tabelle.

1	2	3	4	5	6
A	Dublett	n	$\Delta M \pm m$ (10^{-4} ME)	frühere Messungen anderer Autoren	Literatur *)
14	$^{12}CH_2$–^{14}N	13	125,91 ± 0,13	125,97 ± 0,21	NIER und ROBERTS[6])
				125,94 ± 0,02	OGATA und MATSUDA[7])
				125,84 ± 0,05	OGATA und MATSUDA[8])
				125,64 ± 0,10	EWALD[9])
				125,22 ± 0,12	EWALD[10])
				125,78 ± 0,21	MATTAUCH und BÖNISCH[11])
$28 \cdot \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ [$^{12}C_2H_4$–$^{14}N_2$]	(14)	(125,88 ± 0,10)		
16	$^{12}CH_4$–^{16}O	12	363,99 ± 0,28	364,80 ± 0,63	NIER und ROBERTS[6])
				364,43 ± 0,22	NIER und ROBERTS[6]), aus C_2H_4–CO
				363,71 ± 0,12	EWALD[9])
				363,877 ± 0,041	SMITH[13]), aus C_2H_4–CO
				364,43 ± 0,05	OGATA und MATSUDA[7])
				364,15 ± 0,08	OGATA und MATSUDA[8]) (korr. Wert)
				364,51 ± 0,06	OGATA und MATSUDA[7]), aus C_2H_4–CO
				364,23 ± 0,08	OGATA u. MATSUDA[8]), aus C_2H_4–CO (korr. Wert)
				363,81 ± 0,28	MATTAUCH und BÖNISCH[11])
28	$^{12}C_2H_4$–$^{14}N_2$	14	251,77 ± 0,21	251,70 ± 0,25	NIER und ROBERTS[6])
				251,99 ± 0,05	OGATA und MATSUDA[7])
				251,61 ± 0,11	OGATA und MATSUDA[8])
				251,493 ± 0,041	L. G. SMITH[13])
2×14	2 [$^{12}CH_2$–^{14}N]	(13)	(251,82 ± 0,26)		
40	$^{12}C_3H_4$–^{40}A	7	690,52 ± 0,44	688,77 ± 0,35	NIER und ROBERTS[6])
		6	690,82 ± 0,97	689,37 ± 0,28	OGATA und MATSUDA[8])
		13	Mittel = 690,57 ± 0,41		

A = Massenzahl, n = Zahl der ausgemessenen Dubletts, M = Massendifferenz der in Spalte 2 angeführten Dublettlinien, m = wahrscheinlicher Fehler. *) Ältere Messungen, die stark von den neueren abweichen, wurden hier nicht aufgeführt.

neben der Linie $^{12}C_3{}^1H_4$ zu erkennen war und für ihre Massendifferenz den Wert 690,52 $\pm$ 0,44 erhalten. Ausserdem hatten wir noch weitere 6 intensitätsgleiche Dubletts, aber etwas unterexponiert, zur Verfügung, bei denen das aus der Linienbreite geschätzte Auflösungsvermögen gross genug war, um die Störlinie abzutrennen, bei denen diese aber, offenbar wegen der zu schwachen Belichtung, nicht zu sehen war. Diese 6 Dubletts getrennt ausgewertet ergaben ΔM = 690,82 $\pm$ 0,97. Um den Einfluss der nicht aufgelösten Linie auf den Dublettwert zu prüfen, haben wir auch eine Reihe von intensitätsgleichen Dubletts mit schlechtem Auflösungsvermögen (zwischen 3000 und 8000) ausgemessen und den viel zu kleinen Wert ΔM = 683,49 $\pm$ 1,15 erhalten.

Auch Messungen von JOHNSON[12]) aus der Nierschen Schule, bei denen eine solche Korrektur nicht erforderlich war, sprechen dafür, dass der Wert 688,77 $\pm$ 0,35 für das C_3H_4—^{40}A-Dublett etwas zu niedrig ist. JOHNSON hat für das Dublett C_2O—^{40}A die Massendifferenz ΔM = 327,56 $\pm$ 0,10 bzw. 327,35 $\pm$ 0,24 (Mittelwert 327,525 $\pm$ 0,091) gemessen. Nun ist $(C_3H_4—A)—(C_2O—A) = CH_4—{}^{16}O$. Aus den Werten von NIER und ROBERTS und von JOHNSON erhält man für die Massendifferenz CH_4—^{16}O den sicherlich viel zu kleinen Wert 361,24 $\pm$ 0,36. Aus dem Johnsonschen und unserem Messergebnis folgt dafür 363,05 $\pm$ 0,42 in wesentlich besserer Übereinstimmung mit den von verschiedenen Autoren direkt für dieses Dublett gemessenen Werten, die zwischen 363,5 und 364,5[6–11]) liegen.

Wir danken der Schweizerischen Kommission für Atomenergie und der Leitung des Theodor-Kocher-Institutes in Bern, an dem wir diese Arbeit durchführen konnten, für die Unterstützung der Arbeit und die erwiesene Gastfreundschaft. Herrn Prof. MATTAUCH danken wir für die Überlassung des Massenspektrographen und sein förderndes Interesse an der Arbeit und Herrn Prof. H. KÖNIG für die Erlaubnis, den Komparator des Eidgenössischen Amtes für Mass und Gewicht benutzen zu dürfen.

Literatur.

[1]) A. E. SHAW, Phys. Rev. **73**, 1222 (1948); **75**, 1011 (1949). A. O. NIER und Mitarbeiter, Phys. Rev. **75**, 346 (1949); **77**, 746 (1950); **81**, 507, 624 (1951). H. E. DUCKWORTH, Nature **167**, 1025 (1951). A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. **6a**, 745 (1951).

[2]) K. SPANGENBERG und L. M. FIELD, Electr. Comm. **20**, 305 (1942). D. W. EPSTEIN, Proc. Inst. Rad. Eng. **24**, 1095 (1936).

[3]) J. MATTAUCH und R. HERZOG, Z. Phys. **89**, 786 (1934).

[4]) J. MATTAUCH, Naturwiss. **39**, 557 (1952).

[5]) J. Mattauch und L. Waldmann, Z. Naturforschg. **8a**, 293 (1953).
[6]) A. O. Nier und T. R. Roberts, Phys. Rev. **81**, 507 (1951).
[7]) Ogata und Matsuda, Phys. Rev. **83**, 180 (1951).
[8]) Ogata und Matsuda, Phys. Rev. **89**, 27 (1952).
[9]) H. Ewald, Z. Naturforschg. **6a**, 293 (1951).
[10]) H. Ewald, Z. Naturforschg. **1**, 131 (1946).
[11]) J. Mattauch, Phys. Z. **39**, 892 (1938); A. Bönisch, Diss. Wien 1939; S. Flügge und J. Mattauch, Phys. Z. **44**, 181 (1943).
[12]) W. H. Johnson, Phys. Rev. **88**, 1213 (1952).
[13]) L. G. Smith, Phys. Rev. **90**, 324 (1953).
[14]) H. Ewald und H. Hintenberger, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Weinheim 1953.