

Die Isotopenhäufigkeit des Bors. Massenspektrometrische Untersuchung der Elektronenstoßprodukte von BF_3 und BCl_3 .

Von

O. OSBERGHAUS, Göttingen.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 17. Juni 1950.)

Zur Messung der Isotopenhäufigkeit des Bors wird ein Massenspektrometer mit 60° -Ablenkung verwendet, bei dem die Ionenströme außer mit dem Galvanometer auch auf einem BRAUNschen Rohr registriert werden können. Das Mischungsverhältnis $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ wird zu $4,11 \pm 0,02$ ermittelt. Die Abweichungen der Isotopenzusammensetzung von sechs verschiedenen Bormineralien, die miteinander verglichen werden, liegen noch innerhalb der Meßfehler (0,5%). Die Einsatzspannungen (Appearance-Potentiale) der aus BF_3 und BCl_3 entstehenden Ionen werden gemessen und in ihrer Verknüpfung mit thermochemischen Daten diskutiert. Die Ionisierungsfunktionen der aus BF_3 und aus BCl_3 durch Elektronenstoß erzeugten Ionen zeigen ausgeprägte Unterschiede.

Über das Häufigkeitsverhältnis der beiden Borisotopen B^{10} und B^{11} liegen eine Reihe von älteren Messungen vor, die für das Verhältnis $\text{B}^{11}/\text{B}^{10} = \alpha$ Werte zwischen 3,63 und 4,86 liefern. BRISCOE und ROBINSON¹ fanden weiter bei Atomgewichtsbestimmungen des Bors erhebliche Unterschiede (bis zu 15%) der Isotopenzusammensetzung von verschiedenen Mineralien. Eine neue massenspektrometrische Bestimmung von INGRHAM² am BF_3 liefert $\alpha = 4,31 \pm 0,01$. Die starke Streuung der bisherigen Meßwerte gab Veranlassung zu einer massenspektrometrischen Untersuchung einer Reihe von Bormineralien möglichst verschiedener geologischer Herkunft.

Verwendetes Massenspektrometer.

Konstruktion.

Es wurde ein Massenspektrometer vom NIERschen Typ benutzt, das, von technischen Einzelheiten abgesehen, weitgehend der Konstruktion von W. PAUL³ entspricht, mit magnetischem 60° -Sektorfeld, Abb. 1:1 und einem Krümmungsradius von 12 cm. Das Spektrometerrohr aus Glas ist ohne dazwischenliegenden Hahn oder Flansch direkt an eine Kühlfalle angeschmolzen. Alle Teile bis zur Kühlfalle

¹ BRISCOE, H. V. A., u. P. L. ROBINSON: J. chem. Soc. **127**, 150, 696 (1925).

² INGRHAM: Phys. Rev. **70**, 652 (1946).

³ PAUL, W.: Z. Physik **124**, 244 (1946).

einschließlich sind bis 300°C ausheizbar. Der Untergrund an Fremdionen kann infolgedessen weitgehend herabgedrückt werden. Beispielsweise beträgt in ausgeheiztem Zustand bei einer Messung des Verhältnisses $\text{N}^{15}\text{N}^{14}/\text{N}^{14}\text{N}^{14}$ in Luftstickstoff der dem Untergrund zuzuschreibende Anteil des Ionenstroms auf den normalerweise stark belegten Massen 28 und 29 (CO) weniger als 1%. Als geerdeter Wandbelag für das Glasrohr dient 0,1 mm Kupferfolie.

Die Ionenquelle ist mit der von PAUL¹ angegebenen identisch. Ein zwischen Ionenquelle und magnetischem Sektorfeld angebrachter Justierkondensator, dessen Feldlinien senkrecht zum Spalt verlaufen, erlaubt es, das Ionenbündel in einer zu den Polschuhflächen des Sektorfeldes parallelen Ebene zu schwenken und dadurch eine mangelhafte geometrische Justierung der Ionenquelle zu korrigieren.

Das Vorbeiführen der Massen am Auffänger kann durch Änderung des Magnetfeldes oder der Ionenenergie erfolgen. Im zweiten Falle müssen natürlich die Potentiale des Linsensystems in der Ionenquelle und des Justierkondensators im gleichen Verhältnis variiert werden, was durch Abgriff an einem gemeinsamen Potentiometer geschieht. Das Ziefeld dagegen, das das Herausführen der Ionen aus dem Ionisationsraum besorgt, wird konstant gehalten.

Als Magnet wird ein Permanentmagnet aus Oerstit 400 mit einer Feldstärke von 1600 Oe bei 14 mm Polschuhabstand oder ein kleiner Elektromagnet mit Feldstärken bis zu 3200 Oe verwendet.

Die Beschleunigungsspannung für die Ionen liefert ein Netzgerät, dessen Gleichspannung von 1500 V durch eine Glimmlampenkettenkette und weiterhin durch eine Röhrenstabilisierung (Fig. 1) konstant gehalten wird.

Die Ionenbeschleunigungsspannung kann sägezahnförmig moduliert werden¹. Dazu dient die über die Stabilisierungsröhre verstärkte Kippschwingung einer Glimmlampe. Durch Änderung des Verstärkungsfaktors und des Röhrenarbeitspunktes kann Amplitude und Nulllage der Modulation eingestellt und damit ein beliebiger Ausschnitt des Massenspektrums am Auffänger vorbeigeführt und nach entsprechender Verstärkung auf einem BRAUNschen Rohr sichtbar gemacht werden. Die Modulationsfrequenz ist nach oben durch die Zeitkonstante des Röhrenvoltmetereingangs und nach unten durch die Zeitkonstante der Verstärkeranordnung begrenzt. Bei einem Ableitwiderstand von $10^{10}\ \Omega$ kann man nach oben nicht über $\frac{1}{2}$ Hz hinausgehen. Stehende Bilder, also Frequenzen von 20 Hz, würden Ableitwiderstände von höchstens $2 \cdot 10^8\ \Omega$ erlauben; die Anforderungen an die Verstärkung werden dann entsprechend größer. Zur Spannungsverstärkung dient eine batteriegespeiste Gleichspannungsverstärkerstufe und anschließend

¹ PAUL, W.: Z. Physik 124, 244 (1946).

ein zweistufiger, widerstandsgekoppelter Wechselstromverstärker mit zwei EF 12, der netzbetrieben ist, doch seiner großen Zeitkonstante wegen im Netzteil vorzüglich stabilisiert sein muß. Bei Verwendung hochisolierender Ankoppelungskondensatoren ist es möglich, mit Koppelungskapazitäten von $4 \mu\text{F}$ und Gitterableitwiderständen von $20 \text{ M}\Omega$ zu arbeiten. Die Linearität der Verstärkung ist bis zu $\frac{1}{5} \text{ Hz}$ herunter ausreichend. Der Verstärkungsfaktor ist $5 \cdot 10^4$; damit genügt bei einem Ableitwiderstand von $10^{10} \Omega$ ein mit nur 1‰ vertretenes Isotop

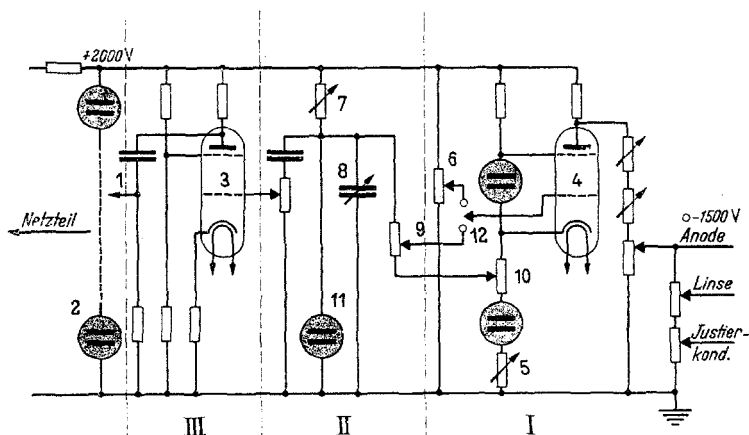


Fig. 1. Hochspannungsgerät (Prinzipialbild). I Stabilisierungskreis für die Ionenbeschleunigungsspannung und gleichzeitig Verstärkerkreis für deren Modulation. II Kippkreis (Modulationserzeugung). III Verstärkerkreis für die Zeitablenkung des BRAUNschen Rohres. ① Zeitablenkung für BRAUNsches Rohr; ② Glühlampenlampe, 14, StV 150/15; ③ EF 14, Verstärkerröhre für Zeitablenkung; ④ LV 1, Stabilisierungsröhre und Verstärker für die Modulation; ⑤ und ⑥ zur Einstellung des Stabilisierungspunktes; ⑦ $100 \text{ M}\Omega$ und ⑧ 1 bis $20 \mu\text{F}$ bestimmen Frequenz der Modulation; ⑨ und ⑩ regulieren Amplitude und Nullage der Modulation; ⑪ Glühlampe zur Erzeugung der Kippschwingung; ⑫ Umschalter zur Einstellung der Röhre 4 auf „Stabilisierung“ oder „Modulation“.

zur vollen Aussteuerung eines großen BRAUNschen Rohres. Die untere Grenze der Nachweisbarkeit ist durch Erschütterungen gegeben, die von der Hochvakuum-pumpe (Siedeverzug) über das Spektrometerrohr auf das Röhrenvoltmeter übertragen werden. Das auf dem BRAUNschen Rohr aufgezeichnete Diagramm des Ionenstroms gestattet natürlich keine exakte Messung von Isotopenhäufigkeiten, ist aber von Nutzen für eine schnelle und übersichtliche Beurteilung von Linienform und Auflösungsvermögen. Wird die Modulationsfrequenz so tief gewählt, daß der zu messende Ausschnitt des Massenspektrums etwa alle 100 sec einmal durchlaufen wird, so kann der Ionenstrom auch mit dem Galvanometer gemessen werden.

Leistungsgrenze.

Das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist durch die maximale Feldstärke des hier verwendeten kleinen Elektromagneten begrenzt,

und zwar aus folgendem Grund: Kleine Feldstärken des magnetischen Sektorfeldes bedingen kleine Ionenenergien. Bei kleinen Ionenenergien wird aber die Linienbreite groß, soweit sie durch die Energieinhomogenität der Ionen und eventuell auch durch Gasstreuung bedingt ist. Damit sinkt das Auflösungsvermögen. Werden zwei benachbarte Massen als „aufgelöst“ bezeichnet, wenn bei einem Häufigkeitsverhältnis von 1:10 der durch mangelndes Auflösungsvermögen bedingte Meßfehler $< 1\%$ ist, dann liegt bei Verwendung des Permanentmagneten (Feldstärke 1600 Oe, Ionenenergie 360 eV für Masse 50) die Grenze etwa bei Masse 50, bei Verwendung des Elektromagneten (maximale Feldstärke 3200 Oe, Ionenenergie 720 eV für Masse 100 und ein Magnetfeld von 3200 Oe) ungefähr bei Masse 100. Die untere Nachweisgrenze für benachbarte Isotope ist in beiden Fällen etwa 10^{-4} .

Die Ionenströme im Auffänger erreichen bei Gasen maximal 1 bis $2 \cdot 10^{-9}$ Amp, wenn die durch hohen Gasdruck erzeugte Einbuße an Auflösungsvermögen in Kauf genommen werden kann, sonst 10^{-10} Amp. Bei der hier vorliegenden Empfindlichkeitsgrenze der Meßanordnung von $5 \cdot 10^{-16}$ bis 10^{-15} Amp bedeutet das eine untere Nachweisgrenze für seltene Isotope von 10^{-6} bzw. 10^{-5} , natürlich mit der Einschränkung, die oben bezüglich des Auflösungsvermögens bei schweren Massen gemacht wurde.

Meßgenauigkeit.

Durch Messungen an gasförmigen Verbindungen genau bekannter Isotopenzusammensetzung wurde die Meßgenauigkeit des Spektrometers mehrfach überprüft. Der Fehler kann bei kleinen relativen Massendifferenzen ($\Delta M/M \approx 1/100$), einwandfreie Auflösung vorausgesetzt, zu $< 0,5\%$ angenommen werden, wenn das immer Fehler verursachende magnetische Führungsfeld für die Elektronen nicht zu stark (nicht über 100 Oe) gemacht wird. Bei großen relativen Massendifferenzen ($\Delta M/M \approx 1/10$) zeigte sich, daß mit einem Fehler unter 1% nur dann gerechnet werden kann, wenn ohne Führungsfeld gemessen wird und das Vorbeiführen der Ionen am Auffänger nicht durch Änderung der Ionenenergie, sondern durch Variation des magnetischen Sektorfeldes geschieht.

Die „Relativgenauigkeit“, d. h. die Reproduzierbarkeit einer Messung bei Konstanzhaltung aller Parameter (Gasdruck, Elektronenstrom, Ziehspannung usw.), die gleichzeitig die Genauigkeit angibt, mit der zwei Proben von annähernd gleichem Isotopengehalt gegeneinander gemessen werden können, kann natürlich größer sein als die obengenannten Zahlen.

Als Ionenableitwiderstand am Gitter der Elektrometerröhre (10^9 bis $10^{11} \Omega$) werden Platinschichtwiderstände (Krügerwiderstände) benutzt.

Bei Verwendung dieser Widerstände wurde niemals eine Abhängigkeit des Meßresultates von der Ionenstromstärke festgestellt, während sich im Gegensatz hierzu Kohleschichtwiderstände als völlig unbrauchbar erwiesen; sie sind stark stromabhängig und können bei der Messung seltener Isotope Fehler bis zu 100% ergeben.

Um von der Linearität von Elektrometer und Galvanometer unabhängig zu sein, wurden die Galvanometerausschläge wie üblich durch Anlegen einer an einem 5-Dekaden-Potentiometer abgegriffenen Spannung zwischen dem unteren Ende des Ionenableitwiderstandes und Erde reproduziert. Eine eingehendere Diskussion der Genauigkeit und der Fehlermöglichkeiten der massenspektrometrischen Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten wird an anderer Stelle gegeben.

Messungen am Bor.

1. Vergleich verschiedener Mineralien.

Die folgenden 6 Bormineralien wurden in ihrem Isotopengehalt miteinander verglichen:

Tabelle 1.

Mineral	Relative Abweichung gegenüber Probe 3 in %
1. Boronatrocalcit (Chile)	+ 0,1 ± 0,3
2. Sassolin (Toscana)	+ 0,3 ± 0,5
3. Sassolin (Volcano)	—
4. Boracit (Staßfurt)	— 0,2 ± 0,5
5. Colemanit (Venture City, Calif.)	— 0,2 ± 0,3
6. Pandermit (Klein-Asien)	0,0 ± 0,3

Die Bormineralien wurden zu KBF_4 aufgearbeitet und das BF_3 daraus durch thermische Zersetzung in einem Kupferrohr entwickelt. Die Gaszuführung zum Spektrometer erfolgte durch Quecksilberventile. Die Messungen wurden an dem Ion BF_2^+ durchgeführt. Als Bezugssubstanz für die Vergleichsmessungen diente Probe 3. Die Zahlenwerte geben den relativen Unterschied des Verhältnisses B^{11}/B^{10} in Prozent gegenüber der Bezugssprobe. Die Abweichungen in der Isotopenzusammensetzung liegen bei allen 6 Mineralien innerhalb der Meßfehler.

2. Absolutwert des Mischungsverhältnisses B^{11}/B^{10} .

Der genaue Absolutwert des Verhältnisses B^{11}/B^{10} wurde an einem Kaliumborfluorid unbekannter Herkunft (Industrieprodukt) bestimmt, das in seiner Isotopenzusammensetzung ebenfalls mit den untersuchten Mineralien innerhalb der Meßfehler (0,5%) übereinstimmt. Die Messung erfolgte an den Ionen BF_2^+ und B^+ . Als Ergebnis folgt:

Mittelwert der Messungen als BF_2^+ : $\alpha = 4,11 \pm 0,02$;

Mittelwert der Messungen als B^+ : $\alpha = 4,14 \pm 0,04$;

Zuverlässigster Wert: $\alpha = 4,11 \pm 0,02$.

Gemessen wurde stets durch Änderung des magnetischen Sektorfeldes. Der Wert beim BF_2^+ ist das Mittel aus 6 Meßreihen [4,11; 4,10; 4,13; 4,10; 4,10; 4,12; (4,07)], ausgeführt über einen Zeitraum von mehreren Wochen mit stark verschiedenen Parametern (Gasdruck, Ionenstromstärke, Justierung des magnetischen Sektorfeldes, magnetisches Führungsfeld der Elektronen). Der letzte Wert von 4,07, der als einziger herausfällt, wurde bei der Mittelung nicht berücksichtigt. Die einzelnen Meßreihen bestehen im Durchschnitt aus 8 Einzelmessungen. Der mittlere Fehler der einzelnen Meßreihe ist immer kleiner als eine Stelle der letzten Dezimale.

Der Wert beim B^+ ist ein korrigiertes Mittel aus 4 Meßreihen ohne magnetisches Führungsfeld (4,18; 4,16; 4,13; 4,19), die zwar hintereinander, aber mit absichtlich stark variierten Parametern (Magnetjustierung, Ziehspannung, Einschubwinkel der Ionen ins Rohr) gemacht wurden. Wegen der großen relativen Massendifferenz sind diese Werte mit einer größeren Unsicherheit als beim BF_2^+ behaftet. Die Korrektur von 4,16 auf 4,14 berücksichtigt die Isotopentrennung durch Zuführungskapillare und Pumpensauggeschwindigkeit; sie ist nicht genau anzugeben, liegt zwischen 1 und 3 Einheiten der zweiten Dezimale und wird bei den Messungen als B^+ deswegen merklich, weil wegen der kleinen Ionenströme (Häufigkeit von B^+ 3% von BF_2^+ , magnetisches Führungsfeld abgeschaltet) der Druck im Gasvorratsbehälter etwa 5mal so hoch wie bei den Messungen am BF_2^+ -Ion gewählt werden mußte. Die Isotopentrennung kommt dadurch zustande, daß bei hohen Gasdrücken im Vorratsbehälter die Strömung durch die Zuführungskapillare als viskose Strömung ohne Entmischung der Isotope erfolgt, während das Absaugen des Gases aus der Ionenquelle nach den Gesetzen der Molekularströmung vor sich geht, bei der die Strömungsgeschwindigkeit $\sim 1/\sqrt{M}$ ist.

Als maßgeblich ist die Messung als BF_2^+ anzusehen. Die Übereinstimmung zwischen den Werten von B^+ und BF_2^+ genügt, um sicherzustellen, daß der Unterschied von 5% gegenüber den Messungen von INGRHAM¹ nicht auf einem systematischen Fehler beruht.

Besondere Sorgfalt wurde aufgewandt, um die Möglichkeit einer Überlagerung von BF_2^+ (Masse 48 u. 49) durch Fremdionen auszuschließen. Weil der zwischen Kühlfalle und Pumpe liegende große Hahn nicht durch ein Quecksilberventil ersetzt werden konnte und ein Gas-molekül, das ein oder einige Male auf gefettete Teile des Hahns gestoßen ist, eine erhebliche Chance besitzt, wieder in den Ionisierungsraum zurückzugelangen, mußte damit gerechnet werden, daß Reaktionsprodukte zwischen BF_3 und dem Hahnfett auftraten. Tabelle 2 gibt

¹ INGRHAM: Phys. Rev. **70**, 652 (1946).

Tabelle 2. Ionenhäufigkeiten beim BF_3 .

Masse	Häufigkeit	Ion	Masse	Häufigkeit	Ion
10	0,7	B^{10}	47	0,90	$B^{11}FOH$, $Si^{28}F$
11	3,0	B^{11}	48	24	$B^{10}F_2$, $Si^{29}F$
16	0,2	O	49	100	$B^{11}F_3$, $Si^{30}F$
18	0,3	H_2O	50	0—0,1	$B^{11}F_2H^+$?
19	0,5	F	64	0,01	$B^{10}F_2O$
20	0,2	HF	65	0,08	$B^{10}F_2OH$, $B^{11}F_2O$
28	2,5	$C^{12}O$, N_2 , Si^{28}	66	0,32	$B^{11}F_2OH$, $Si^{28}F_2$
29	0,4	$B^{10}F$, $C^{13}O$, Si^{29}	67	0,75	$B^{10}F_3$, $Si^{29}F_2$
30	1,1	$B^{11}F$, Si^{30}	68	3,0	$B^{11}F_3$, $Si^{30}F_2$
44	7,0	$C^{12}O_2$	85	0,7	$Si^{28}F_3$
45	0,11	$C^{13}O_2$, $B^{10}FO$	86	0,04	$Si^{29}F_3$
46	0,30	$B^{10}FOH$, $B^{11}FO$	87	0,03	$Si^{30}F_3$

eine Übersicht über alle bei der Messung von BF_3 bei einer Elektronenenergie von 60 eV bei einer bestimmten Meßbreite beobachteten Ionen mit einer Häufigkeit größer als 0,1 ($B^{11}F_2^+ = 100$ gesetzt). Darüber hinaus sind nahezu alle Massen zwischen 12 und 43 mit 0,01 bis 0,1% von Masse 49 belegt. Die Ionenhäufigkeiten der Abbauprodukte des BF_3 stimmen bei BF^+ und BF_3^+ nicht mit den von INGRHAM angegebenen überein (INGRHAM, Elektronenenergie 85 eV: $B^+ = 4,2$; $BF^+ = 6,2$; $BF_2^+ = 100$; $BF_3^+ = 0,2$. Eigene Messung, Elektronenenergie 60 eV: $B^+ = 3,0$; $BF^+ = 1,1$; $BF_2^+ = 100$; $BF_3^+ = 3,0$). Als Verunreinigungen erscheinen CO_2 , BF_2OH und SiF_4 , alle drei in stark wechselndem Ausmaß. CO_2 entsteht vermutlich bei der thermischen Zersetzung des KBF_4 aus erhitzten Metallteilen, BF_2OH durch partielle Hydrolyse an adsorbierten Wasserschichten oder durch Reaktion mit dem Hahnfett des Pumpenhahnes; die dabei frei werdende Flußsäure bildet SiF_4 . Verfälschung von Masse 49 durch Hydridbildung ($B^{10}F_2H^+$) ist ausgeschlossen, anderenfalls müßte Masse 50 stärker belegt sein. $Si^{29}F^+$ auf Masse 48 kann das Resultat gleichfalls nicht merklich beeinflussen. SiF^+ ist nach INGRHAM² seltener als SiF_3^+ . Nach der Belegung von Masse 86 ($Si^{29}F_3^+$) ist der Anteil des $Si^{30}F^+$ an Masse 48 zu kleiner als 0,04 ($B^{11}F_2^+ = 100$) anzunehmen. Ebenso läßt sich die Verfälschung von Masse 48 durch $Si^{29}F^+$ ausschließen, wenn aus der Belegung von Masse 44, 45 und 46 (Tabelle 1) der Anteil des $B^{11}FOH$ an Masse 47 abgeschätzt, daraus $Si^{28}F$ ermittelt und auf $Si^{30}F$ umgerechnet wird. Daß für die Belegung von Masse 65 und 66 bzw. 46 und 47 Ionen der Verbindung BF_2OH verantwortlich sind, ist nur eine Vermutung. In der Chemie ist BF_2OH im Gegensatz zu der Additionsverbindung $BF_3 \cdot H_2O$ anscheinend nicht bekannt. Wird BF_2OH^+ bzw. $BFOH^+$ als Abbauprodukt von $BF_3 \cdot H_2O$ angesehen, so würde $B^{11}F \cdot H_2O^+$ gerade auf 48 liegen. $B^{11}F_3 \cdot H_2O^+$ (Masse 86) fällt mit $Si^{29}F_3^+$ zusammen. Aus einer Messung des Verhältnisses M 85/M 86 und der bekannten Isotopenhäufigkeit des Si läßt sich die Ausschließungs-

grenze für dieses Ion zu kleiner als 0,01 (bezogen auf $\text{BF}_2^+ = 100$) ermitteln. Auch für das Ion $\text{B}^{11}\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ (Masse 67) zeigt die Belegung der benachbarten Massen (Tabelle 1), daß es mit weniger als 0,1% auftritt. $\text{B}^{11}\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ könnte natürlich häufiger sein. Eine Verfälschung von Masse 48 ist aber in jedem Falle unwahrscheinlich, weil das Meßergebnis $\text{B}^{11}\text{F}_2^+/\text{B}^{10}\text{F}_2^+$ unabhängig von der Belegung von Masse 47 ist, die bei den verschiedenen Meßreihen zwischen 2 und 20% von Masse 48 variierte.

Um sicher zu gehen, wurde noch folgender Versuch gemacht: BF_3 wird von den Glaswänden usw. des Spektrometers stark adsorbiert; infolgedessen ist das BF_3^- bzw. BF_2OH -Spektrum viele Stunden nach dem Absperren der Gaszufuhr noch meßbar. Dabei sinkt die Intensität der aus BF_3 entstehenden Ionen schneller ab als die der von BF_2OH herrührenden. Nach Absperren der Gaszufuhr blieb der Wert von $\alpha = \text{B}^{11}\text{F}_2^+/\text{B}^{10}\text{F}_2^+$ zunächst unverändert. Nach 48stündigem Pumpen war BF_2^+ auf $1/600$ der ursprünglichen Intensität zurückgegangen und das Verhältnis von $\text{B}^{11}\text{FOH}^+$ (Masse 47) zu $\text{B}^{10}\text{F}_2^+$ (Masse 48) von 0,05 auf 1,5 angestiegen. Der Wert von α sank dabei von 4,1 auf 4,0. Wenn außer BF_3 noch eine andere Verbindung, z. B. $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ionen der Masse 48 lieferte, so müßte das Adsorptionsvermögen für diese Verbindung das gleiche sein wie für BF_3 . Das ist unwahrscheinlich.

Messungen an BF^+ waren wegen der geringen Intensität des Ions nicht möglich, weil B^{10}F^+ auf Masse 29 durch C^{13}O^+ verfälscht wird.

Messungen an BF^+ lieferten den Wert 4,0, der nicht berücksichtigt wurde. Beim Abstellen der Gaszufuhr sank er ab auf 2,4 (Intensitätsrückgang auf $1/30$) und weiter auf 1,4 (Intensitätsrückgang auf $1/600$), ein Beweis dafür, daß Masse 67 ($\text{B}^{10}\text{F}_3^+$) mit Fremdionen belegt ist, vermutlich mit $\text{Si}^{29}\text{F}_2^+$. Wenn auch die Messungen als BF_3^+ kein genaues Ergebnis liefern, so läßt sich doch aus der Konzentration der Verunreinigungen (SiF_4) abschätzen, daß der wahre Wert von $\text{B}^{11}\text{F}_3^+/\text{B}^{10}\text{F}_3^+$ bei den hier gemessenen Proben eher bei 4,1 als bei 4,3 liegen muß.

Der große Unterschied zwischen dem α von 4,11 und dem von INGRHAM angegebenen Wert von 4,31 läßt es möglich erscheinen, daß durch die chemische Aufbereitung eine Isotopentrennung bewirkt wurde, die allerdings, wenn sie die Differenz erklären soll, erheblich größer sein müßte als bei allen bisher bekannten Prozessen. Es wurden darum die folgenden Versuche gemacht:

1. KBF_4 (Probe 7), dessen Isotopengehalt an BF_3 bestimmt worden war, wurde dem gleichen Aufbereitungsverfahren wie die Mineralien unterworfen, in KBF_4 zurückverwandelt und erneut als BF_2^+ gemessen.

2. KBF_4 (Probe 7) wurde mit AlCl_3 in BCl_3 übergeführt (30% Ausbeute), das BCl_3 hydrolisiert, zu KBF_4 umgesetzt und wiederum als BF_2^+ gemessen.

Die Verschiebung des Isotopenverhältnisses durch jeden dieser beiden Prozesse ergab sich zu kleiner als 1%. Der Unterschied zwischen den Meßwerten von 4,11 und 4,31 kann also nicht durch eine Isotopentrennung bei der chemischen Aufbereitung der Mineralien erklärt werden.

Messungen an BCl_3 .

Messungen an BCl_3 stoßen wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Moleküls auf Schwierigkeiten. Während bei BF_3 HF und dessen Folgeprodukte (SiF_4) nur einen geringen Anteil (1% nach Tabelle 2) des Gesamtionenstroms ausmachten, waren beim BCl_3 die aus HCl entstehenden Ionen weitaus häufiger als alle BCl_3 -Ionen zusammen. Daß das HCl nicht etwa gelöst in BCl_3 enthalten war, wurde sichergestellt. Die Hydrolyse bzw. der chemische Umsatz des BCl_3 erfolgt vermutlich mit dem Fett des Pumpenhahnes, vielleicht auch mit adsorbierten Wasserschichten. Gemessen wurden die Ionen B^+ und BCl_2^+ . Die Meßergebnisse weichen von denen am BF_3 erheblich ab, und zwar bis zu 8% im Sinne einer Anreicherung des leichten Isotops und erweisen sich im Gegensatz zu ihrer einwandfreien Reproduzierbarkeit beim BF_3 als stark abhängig von der chemischen Vorgeschichte (Reinheit) des Bortrichlorids; sie sind aber, insbesondere bei dem Ion B^+ , trotz der groben Verunreinigungen des BCl_3 wahrscheinlich als reell anzusehen, denn Fremdionen auf Masse 10, die den Wert von α herunterdrücken könnten, gibt es nicht. Sie werden weiter gestützt durch die leidliche Übereinstimmung (Abweichung $\approx 1\%$) der an B^+ und BCl_2^+ gemessenen Werte.

Eine mögliche Erklärung könnte in der Annahme liegen, daß der durch das starke Auftreten von HCl erwiesene chemische Umsatz eines erheblichen Teils der in das Spektrometer gelangenden BCl_3 -Moleküle infolge verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten von B^{11}Cl_3 und B^{10}Cl_3 zu einer Verschiebung der Isotopenzusammensetzung führt.

Eine weitere Verfolgung des dieser vermuteten Isotopentrennung zugrunde liegenden Mechanismus war bisher aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Die Beobachtungen am BCl_3 werden trotz ihrer Unfertigkeit mitgeteilt, weil sie möglicherweise einen Anhaltspunkt für die Ursache der großen Schwankungen in den Messungen der Isotopenhäufigkeit bzw. des Atomgewichts des Bors liefern können.

Die Einsatzspannungen (Appearance-Potentiale) und Ionisierungsfunktionen der Ionisierungsprodukte von BF_3 und BCl_3 .

Die hier benutzte Ionenquelle ist für die Bestimmung von Einsatzspannungen (ES) wenig geeignet. Die ionisierenden Elektronen sind in ihrer Energie stark inhomogen (1,5 V Spannungsabfall an der Kathode, Elektroneneinschluß senkrecht zur Spaltrichtung), Elektronenstrom und Elektronenenergie können nicht unabhängig voneinander durch ein

Raumladungsgitter variiert werden, und endlich ist es nicht möglich, den Anteil des Elektronenstroms, der den Ionisierungsraum passiert, gesondert zu messen. Daß die Gesamtzahl der Elektronen, die das Ionisierungskästchen erreichen (I_e), nicht unmittelbar ein Maß für die Zahl der tatsächlich ionisierenden Elektronen ist, zeigt sich daran, daß Ionenstrom (I) und I_e nicht streng proportional sind. Trotzdem zeigen die Messungen am Krypton und Neon (Fig. 2), daß bei genügend häufigen Ionen mit einer Genauigkeit der ES von etwa 0,5 V gerechnet werden kann.

Alle Messungen wurden ohne magnetisches Führungsfeld ausgeführt, das bei dieser Ionenquelle (Pendel-Ionenquelle) den Gesamtverlauf der Ionisierungsfunktionen völlig verfälscht.

Die Differenz der Ionisierungsspannungen von Ne (spektroskopischer Wert 21,47 V) und Kr (13,94 V) ergab sich aus den Einsatzpunkten der Ionisierungsfunktionen zu 8,0 V und aus deren linearer Extrapolation (Fig. 2) zu 7,6 V (spektroskopischer Wert 7,35 V). Die Ionisierungsfunktion (IF) des Kr verläuft in ihrem linearen Teil etwa 6mal steiler als die des Ne. Versucht man, der Abhängigkeit des Meßresultates von der Empfindlichkeit der Meßanordnung dadurch Rechnung zu tragen, daß man für die Messung der Einsatzspannung (ES) des Kr⁺ eine 6mal kleinere Galvanometerempfindlichkeit benutzt, so verringert sich die Differenz der ES von Ne⁺ und Kr⁺ von 8,0 auf 7,7 V. Bei den Ionen aus BF₃ und BCl₃ war im Gegensatz zu Ne⁺ und Kr⁺ eine eindeutige lineare Extrapolation nicht in allen Fällen möglich, weil die IF nicht über einen genügend großen Energiebereich linear verlaufen. Es wurden daher ausschließlich die ES verwendet und auf Kr als Eichsubstanz bezogen. Bei intensitätsschwachen Ionen wurde

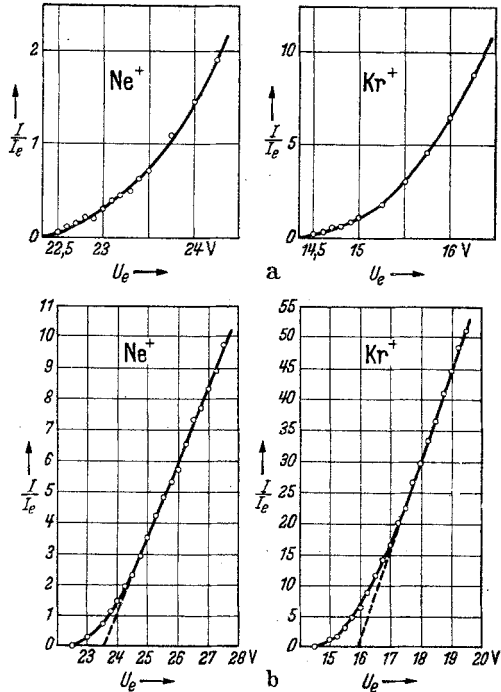


Fig. 2 a u. b. Anfangsteil der Ionisierungsfunktionen (unkorrigiert) von Ne⁺ und Kr⁺; a kleiner, b großer Maßstab. Ordinate ist der Quotient aus Ionenstrom und Elektronenstrom in willkürlichen Einheiten, Abszisse die von den Elektronen durchlaufene Potentialdifferenz (Volt).

entsprechend dem Vorgehen bei der Differenz $\text{Ne}^+ - \text{Kr}^+$ gemäß der Steigung der IF einige Volt über der ES korrigiert. Diese Korrektur ist immer kleiner als die bei den Werten für die einzelnen ES in Tabelle 2 angegebenen Fehlergrenzen. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ist die Unsicherheit der ES bei den Ionisierungsprodukten des BF_3 durchweg größer als bei denen des BCl_3 . Grund dafür ist der relativ langsame Anstieg der Ionisierungswahrscheinlichkeit beim B^+ und BF^+ , der aus Fig. 4 hervorgeht.

Tabelle 3. Einsatzspannungen der Ionen aus BF_3 und BCl_3 .

Häufigkeit bei 60 V	Ion	Mutmaßlicher Prozeß	ES (Volt)
3,0	BF_3^+		
100	BF_2^+	$\text{BF}_2^+ + \text{F}^-$	$17,0 \pm 0,5$
1,1	BF^+	$\text{BF}^+ + 2\text{F}?$	$27,2 \pm 1,0$
3,0	B^+	$\text{B}^+ + 3\text{F}?$	$31,5 \pm 1,0$
27	BCl_3^+		$12,0 \pm 0,5$
100	BCl_2^+	$\text{BCl}_2^+ + \text{Cl}^-$	$13,2 \pm 0,5$
8,2	BCl^+	$\text{BCl}^+ + 2\text{Cl}?$	$19,2 \pm 0,5$
6,2	B^+	$\text{B}^+ + 3\text{Cl}?$	$22,5 \pm 0,5$

Die in Tabelle 3 gegebenen Deutungen für die Entstehung der einzelnen Ionen sind nicht zwingend. Als sicher erscheint nur die Bildung von negativen Halogenionen bei der Entstehung von BF_2^+ bzw. BCl_2^+ , die den geringen Unterschied der ES von BCl_3^+ und BCl_2^+ erklärt und sich bei allen bisher untersuchten Halogeniden findet. Bei BX^+ ($\text{X} = \text{Halogen}$) und B^+ kann über den Abbaumechanismus nicht sicher entschieden werden. Es läßt sich aber aus Messungen an anderen Halogenverbindungen folgern, daß bei der Abspaltung mehrerer Halogenatome die Bildung negativer Halogenionen offenbar unwahrscheinlich ist und daß weiter ein zu freien Atomen führender Abbau häufiger auftritt als die Abspaltung von Halogenmolekülen.

Die ES des B^+ ist von Interesse, weil sie eine Aussage über die Sublimationswärme (L_B) des Bors erlaubt mit der Einschränkung, die durch die Unsicherheit über den Reaktionsmechanismus und die kinetische Energie der Molekülbruchstücke gegeben ist. Aus $\text{BCl}_3 = \text{B}^+ + 3\text{Cl} - 22,5 \pm 0,5 \text{ eV}$, der Ionisierungsspannung des Bors von 8,3 V, der Wärmetönung der Reaktion $(\text{B})_{\text{fest}} + 3/2\text{Cl}_2 = (\text{BCl}_3)_{\text{Gas}} + 3,8 \text{ eV}$ und der Dissoziationsenergie des Cl_2 (2,48 eV) würde sich als obere Grenze für L_B $6,7 \pm 0,5 \text{ eV}$ ergeben. Der Unterschied zwischen dem tatsächlichen L_B , das nicht bekannt ist, und seiner oberen Grenze von 6,7 eV tritt als kinetische und Anregungsenergie der Molekülbruchstücke in Erscheinung.

Der große Unterschied zwischen den ES des B^+ aus BF_3 und BCl_3 weist auf die besondere Festigkeit der BF-Bindung hin. Legt man wieder den Mechanismus $\text{BX}_3 \rightarrow \text{B}^+ + 3\text{X}$ und die Annahme zugrunde,

daß die Molekülbruchstücke keine nennenswerte kinetische Energie aufnehmen, so würde für die mittlere Bindungsenergie der 3 Halogenbindungen folgen: $4,7 \pm 0,2$ eV bei BCl_3 und $7,7 \pm 0,3$ eV bei BF_3 . In der Tat ist der Unterschied der Bildungswärmen von BF_3 (11,2 eV nach BICHOWSKY und ROSSINI¹) und BCl_3 (3,8 eV) ganz außergewöhnlich hoch, aber doch nicht ausreichend, um voll für den Unterschied der ES aufzukommen. Das bedeutet, daß beim BF_3 die kinetische Energie der Molekülbruchstücke größer ist als beim BCl_3 , und zwar zusammengekommen um rund 1 bis 2 eV.

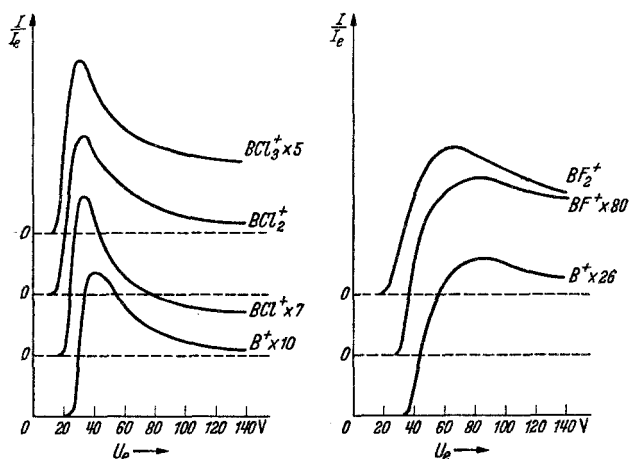


Fig. 3. Ionisierungsfunktionen der Ionisierungsprodukte von BF_3 und BCl_3 . Ordinate ist der Quotient aus Ionenstrom und Elektronenstrom in willkürlichen Einheiten, Abszisse die von den Elektronen durchlaufene Potentialdifferenz (Volt).

Die Ionisierungsfunktionen (Fig. 3) der Ionisierungsprodukte von BCl_3 und BF_3 unterscheiden sich charakteristisch. Wenn auch zu bedenken ist, daß die Meßkurven außer durch die Ionisierungswahrscheinlichkeiten auch noch andere Einflüsse, z. B. die Anfangsenergie der Ionen und die nicht strenge Proportionalität zwischen Elektronen- und Ionenstrom mitbestimmt werden können, so ist doch der ausgeprägte Unterschied im Gesamtverlauf der Kurven mit Sicherheit einem entsprechenden Verhalten der Ionisierungswahrscheinlichkeiten zuzuschreiben.

Herrn Dr. W. PAUL danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde Förderung. Herrn Prof. J. GOUBEAU und Herrn Dipl.-Chem. GÜNTHER bin ich für die im chemischen Institut der Universität durchgeführte Aufbereitung der Borproben zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, II. Physikalisches Institut.

¹ BICHOWSKY u. ROSSINI: The Thermochemistry of the Chemical Substances. New York 1936.