

Experimentell wird es also möglich, den Störungs- oder Versetzungsgrad bei kleiner werdender Versetzungsdichte (z. B. am Germanium) \* bis zur anomalen Absorption hin zu verfolgen. Dazu ist es aber notwendig, daß bei der jeweils gewählten Spannung bzw. Kristalldicke die charakteristische Strahlung der Anodenfolien mit angeregt wird. Außerdem bietet sich bei

kristallphysikalischen Untersuchungen mit der hier beschriebenen Methode der Vorteil — gegenüber den bekannten Extinktionsmethoden<sup>6, 7, 8</sup> —, Kristalle in einem verhältnismäßig großen, variablen Dickenbereich zu untersuchen.

Eine ausführliche Veröffentlichung ist für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen.

\* Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurde eine Veröffentlichung von G. BORRMANN, W. HARTWIG u. H. IRMLER, Z. Naturforschg. **13 a**, 423 [1958], bekannt. Sie konnten den Einfluß einzelner Versetzungslinien auf die Interferenzlinien der anomalen Absorption zeigen.

<sup>7</sup> H. SEEMANN, Ann. Phys., Lpz. **7**, 633 [1930].

<sup>8</sup> E. RUTHERFORD u. C. ANDRADE, Phil. Mag. **28**, 263 [1914].

---

## BERICHT

---

# Maßeinheiten für Atomgewichte und Nuklidmassen

Von J. MATTAUCH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz  
(Z. Naturforschg. **13 a**, 572—596 [1958]; eingegangen am 18. April 1958)

## I. TEIL

### 1. Einleitung

Die unmittelbare Veranlassung für die vorliegende Arbeit bildet ein Dokument (Bulletin No. 2), das im Herbst 1956 von der Internationalen Union für Chemie an die Union für Physik gesandt wurde. Es hat den folgenden Wortlaut:

*“The Commission on Atomic Weights of the International Union of Pure and Applied Chemistry has been concerned for some time with the undesirable situation arising from the existence of two scales for expressing the relative masses of atomic particles. The scale commonly used by chemists is based on the exact number 16 as the atomic weight of natural oxygen, which is a mixture of three isotopes. The scale used by mass spectroscopists and nuclear physicists uses the same number for the relative mass of the predominant isotope of oxygen, <sup>16</sup>O. In consequence all values on the physicist’s scale are larger by the approximate factor*

*1,000275 than the corresponding ones on the chemical scale. This situation tends to cause confusion, especially in dealing with such constants as AVOGADRO’S number and the FARADAY.*

*The members of the Commission on Atomic Weights consider that the problem concerns physicists as well as chemists and the President of the Commission has asked that the Union of Physics be invited to bring the matter to the attention either of an existing Commission of IUPAP or to a Commission especially appointed for this purpose.”*

Die Basis Sauerstoff gleich 16 (O=16) für die Angabe der Atomgewichte wurde von den Chemikern um die Jahrhundertwende allgemein angenommen<sup>1</sup>, als man die erste internationale Atomgewichtskommission einsetzte<sup>2</sup>. Für die Angabe der genauen Massen einzelner Atomarten (Nuklide) folgten die Physiker seit 1927

<sup>1</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 2761 [1898]; **33**, 1847 [1900]; **34**, 4353 [1901].

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 4028 [1902].

allgemein dem Beispiel ASTONS, der in seiner berühmten Bakerian Lecture<sup>3</sup> dafür die Skala  $^{16}\text{O} = 16$  vorgeschlagen hatte. Dabei war ASTON sich über folgendes klar: "The identity of this scale with that of chemical atomic weights depends on whether oxygen is a simple element or not." Zwei Jahre später erfolgte die Entdeckung<sup>4</sup> der seltenen Sauerstoffisotope  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  in Proben natürlicher Herkunft, wodurch das Zeichen für eine erneute Diskussion der Basis für Atomgewichte und für Nuklidmassen gegeben war, an der sowohl Chemiker wie Physiker teilnahmen und die gerade gegenwärtig aus den verschiedensten Gründen besonders akut zu werden scheint. Bevor aber die einzelnen Skalenvorschläge besprochen werden können, müssen wir uns um die Klärung einiger physikalischer und chemischer Begriffe bemühen und über Bezeichnungen einigen, die in der Literatur nicht immer einheitlich verwendet werden.

## 2. Physikalische Begriffe und Bezeichnungen

Jede Atomart (jedes Nuklid) ist durch die Angabe zweier ganzer Zahlen ( $A, Z$ ) festgelegt, wobei  $A$  die Anzahl der im Kern des Atoms enthaltenen Nukleonen (Neutronen und Protonen) und  $Z$  die Anzahl der die Kernladung neutralisierenden Elektronen (Ordnungszahl) bedeutet. Nuklide mit gleichem  $A$  bezeichnet man als Isobare, solche mit gleichem  $Z$  nennt man Isotope. Die Masse des Nuklids ( $A, Z$ ), ausgedrückt in einer vorher festgelegten Masseneinheit (ME), bezeichnet man mit  $M = M(A, Z)$ .

Die Bezeichnung „Nuklid“ an Stelle von Atomart, Atomtype, Kernsorte etc. wurde von KOHMAN<sup>5</sup> zur Vermeidung des fehlerhaften Gebrauches des Wortes „Isotop“ vorgeschlagen und in die Empfehlungen der SUN (Symbols, Units and Nomenclature) Kommission der IUPAP<sup>6</sup> aufgenommen. Sie hat sich seither weitgehend eingebürgert. An Stelle von „Nuklidmasse“ trifft man auch manchmal auf die Bezeichnung „Kernmasse“, obwohl stets die Masse des neutralen Atoms gemeint ist, von der sich die Masse des nackten Kerns um  $Z$  Elektronenmassen (vermindert um das Massenäquivalent der Energie, mit der die  $Z$  Elektronen an den Kern gebunden sind) unterscheidet. Auch die am häufigsten gebrauchte Bezeichnung „Atommasse“ wollen wir hier vermeiden, um einer Verwechslung mit dem durch alte Tradition geheiligten chemischen Begriff „Atomgewicht“ (s. u.) vorzubeugen.

Es ist wohl allgemein zugegeben, daß die Masseneinheit so gewählt werden muß, daß der Absolutwert der Differenz, um den sich der Zahlenwert von  $M$  von der Nukleonenzahl  $A$  unterscheidet, bei allen Nukliden mit Sicherheit kleiner als  $\frac{1}{2}$  ist (siehe z. B. GAMOW und CRITCHFIELD<sup>7</sup>). Nur so ist es möglich, eine ganze Zahl als *Massenzahl* zu definieren, die mit der Nukleonenzahl  $A$  identisch ist. Die um  $A$  Masseneinheiten verminderte Masse  $M$  bezeichnet man als *Massenüberschuß*  $\Delta = \Delta(A, Z) \equiv M - A$ ; der Massenüberschuß kann positiv oder negativ sein. Während bei der gegenwärtig erreichten Genauigkeit für die Angabe von  $M$  Zahlen von 8 bis 9 Ziffern benötigt werden, braucht man für die entsprechende Angabe von  $\Delta$  Zahlen von nur 5 Ziffern. Deshalb, und aus Gründen, die noch im II. Teil zu erörtern sein werden, enthalten die modernen Tabellen<sup>8,9</sup> von Nuklidmassen nur die Angabe von  $\Delta$  und nicht die von  $M$ . Für die massenspektroskopische Methode der Massenbestimmung ist ferner noch der *Packungsanteil*  $f$  ein sehr wichtiger Begriff, der durch  $f = f(A, Z) \equiv \Delta/A$  definiert ist. Die Masse jedes Nuklids kann daher in ME ausgedrückt werden durch

$$M = A + \Delta = A(1 + f). \quad (1)$$

Nach den wiederholten Empfehlungen der SUN-Kommissionen von IUPAC und IUPAP<sup>6</sup> wird jedes Nuklid ( $A, Z$ ) durch die Angabe des chemischen Symbols, durch das die Ordnungszahl eindeutig festgelegt ist, unter Hinzufügung der Nukleonen-(Massen-)zahl  $A$  als linker oberer Index bezeichnet; z. B. sind mit  $^{11}\text{n}$  resp.  $^{24}\text{Na}$  die Nuklide (1,0) resp. (24,11) gemeint. Es hat sich eingebürgert, daß mit dieser Bezeichnung auch gleich die Masse oder der Massenüberschuß des betreffenden Nuklids gemeint ist. Soll *nur* der letztere gemeint sein, so werden wir dies durch die Bezeichnung  $^{11}\text{n}'$  resp.  $^{24}\text{Na}'$  hervorheben.

Die Masse  $M$  jedes Atoms ist stets kleiner als die Summe  $S$  der Massen seiner getrennt gedachten Bestandteile. Das Atom könnte gar nicht bestehen, wenn bei der Zusammensetzung aus seinen Bestandteilen nicht Bindungsenergie frei geworden und somit deren Massenäquivalent verloren gegangen wäre. Man versteht unter dem (stets positiven) Massendefekt die Differenz  $B = B(A, Z) \equiv S - M$ . Zur Berechnung der Summenmasse  $S$  und somit auch des Massendefekts  $B$  muß eine Vereinbarung getroffen werden, was unter den Bestandteilen des Atoms verstanden werden soll. Zu-

<sup>3</sup> F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **115**, 487 [1927].

<sup>4</sup> W. F. GIAUQUE u. H. L. JOHNSTON, Nature, Lond. **123**, 318 u. 831 [1929]; J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1436 u. 3528 [1929]; Phys. Rev. **34**, 540 [1929].

<sup>5</sup> T. P. KOHMAN, Amer. J. Phys. **15**, 356 [1947].

<sup>6</sup> Siehe z. B. Physics Today, Vol. 9, Nr. 11, p. 23 [1956].

<sup>7</sup> G. GAMOW u. C. L. CRITCHFIELD, Theory of Atomic Nucleus and Nuclear Energy-Sources, Clarendon Press, Oxford 1949; Chap. I.

<sup>8</sup> A. H. WAPSTRA, Physica **21**, 367 u. 385 [1955]; J. R. HUIZENGA, Physica **21**, 410 [1955].

<sup>9</sup> J. MATTAUCH, L. WALDMANN, R. BIERI u. F. EVERLING, Z. Naturforsch. **11 a**, 525 [1956]; Ann. Rev. Nucl. Sci. **6**, 179 [1956]; J. MATTAUCH u. F. EVERLING, Progr. Nucl. Phys. **6**, 233 [1957], Pergamon Press, London, New York, Paris.

nächst vernachlässigt man stets das bisher von der Meßgenauigkeit noch nicht erfaßte Massenäquivalent der Energie, mit der die  $Z$  Elektronen an den Kern gebunden sind. Sodann wird der Massendefekt in der Regel in bezug auf die  $Z$  Protonen und  $(A-Z)$  Neutronen angegeben, die den Kern des Atoms aufbauen. Durch Verwendung der Masse des Nuklids  ${}^1\text{H}$  an Stelle der Protonenmasse wird automatisch der Masse der  $Z$  an den Kern gebundenen Elektronen Rechnung getragen. Für ein Atom, dessen Kern aus genau gleich viel Neutronen wie Protonen besteht, für das also  $A=2Z$  ist, ist die Summenmasse  $S$  einfach gleich  $A$  mal der mittleren Neutron-Proton-Masse  $\frac{1}{2}({}^1\text{n} + {}^1\text{H})$  oder der Massenüberschuß der Summenmasse  $S = \frac{1}{2}A({}^1\text{n} + {}^1\text{H})$ . Sind aber mehr (oder weniger) Neutronen als Protonen im Kern vorhanden, ist also die (positive oder negative) Neutronenüberschußzahl  $(A-2Z) \neq 0$ , dann muß für jedes überzählige Neutron, das bereits mit  $\frac{1}{2}({}^1\text{n} + {}^1\text{H})$  in Rechnung gesetzt war, mit der halben Neutron-Proton-Differenz  $\frac{1}{2}({}^1\text{n} - {}^1\text{H})$  korrigiert werden. Man erhält somit für den Massendefekt gegenüber einem Kernaufbau aus Neutronen und Protonen:

$$B = \frac{1}{2}A({}^1\text{n} + {}^1\text{H}) + \frac{1}{2}(A-2Z)({}^1\text{n} - {}^1\text{H}) - \Delta. \quad (2)$$

Führen wir noch den Massendefekt per Nukleon  $b = b(A, Z) \equiv B/A$  ein, den man auch als *Bindungsanteil* bezeichnet, so erhält man nach Division von Gl. (2) durch  $A$ :

$$b - f = \frac{1}{2}({}^1\text{n} + {}^1\text{H}) + \frac{1}{2}(1 - 2Z/A)({}^1\text{n} - {}^1\text{H}). \quad (3)$$

Insbesondere ist für alle Nuklide, für die  $A=2Z$  ist, die Summe aus Bindungs- und Packungsanteil konstant, und zwar gleich dem Massenüberschuß der mittleren Neutron-Proton-Masse.

Die Begriffe Massenüberschuß, Packungsanteil und Massendefekt im oben angegebenen Sinne wurden schon in der Bakerian lecture<sup>3</sup> von ASTON eingeführt und seither von ihm<sup>10</sup> beibehalten. Im gleichen Sinne benutzt GAMOW<sup>11</sup> Begriff und Bezeichnung des Massendefekts bei der Entwicklung

der Vorstellung des Atomkerns als Flüssigkeitströpfchen. Die kurze Bezeichnung „Massenüberschuß“ für die Größe  $\Delta$ , die ASTON<sup>3, 10</sup> meist mit „*difference between the isotopic weight of the atom and its mass number*“ oder mit „*divergence of the atom from the whole-number rule*“ umschreibt, scheint von BETHE<sup>12</sup> herzurühren, der sie auch in seinen Büchern<sup>13</sup> beibehält. Dieser Terminologie, insbesondere der Beschränkung der Bezeichnung „Massendefekt“ im oben definierten Sinne auf das Massenäquivalent der Bindungsenergie haben sich auch in neuerer Zeit die Bücher von MATTAUCH und FLÜGGE<sup>14</sup>, ROSENFELD<sup>15</sup>, GAMOW und CRITCHFIELD<sup>7</sup>, LAPP und ANDREWS<sup>16</sup> (hier wird statt Massenüberschuß der Ausdruck „Massendekrement“ gebraucht), BLATT und WEISSKOPF<sup>17</sup> (die auch die Bezeichnung Bindungsanteil für die Bindungsenergie pro Nukleon einführen), EVANS<sup>18</sup> u. a. angeschlossen.

Leider wird von einigen Autoren (z. B. GOEPPERT-MAYER und JENSEN<sup>19</sup>, A Glossary of Terms in Nuclear Science and Technology<sup>20</sup>) der Ausdruck „Massendefekt“ zur Bezeichnung der Größe  $\Delta$  verwendet. BETHE<sup>12, 13</sup>, der, wie erwähnt, die Größe  $\Delta$  durchwegs mit „Massenüberschuß“ bezeichnet, benennt mit „Massendefekt“ einfach den negativen Wert dieser Größe, was sich aber nur bei Nukliden, für die  $A=2Z$  ist, mit der hier gebrauchten Terminologie deckt, und zwar nur dann, wenn als Masseneinheit die mittlere Neutron-Proton-Masse benutzt wird. Im gleichen Sinn wurde der Ausdruck „Massendefekt“ eine zeitlang von der Minnesota-Gruppe<sup>21</sup> (NIER u. Mitarb.) gebraucht, die seit 1951 das umfangreichste Programm massenspektrometrischer Messungen von Nuklidmassen durchgeführt hat. Jedoch verwendet diese Gruppe<sup>22</sup> neuerdings wieder die Bezeichnung „Massenüberschuß“ zur Mitteilung ihrer Ergebnisse, ein Gebrauch, der sich auch bei den meisten modernen Tabellen<sup>8, 9</sup> von Nuklidmassen eingebürgert hat.

Massenüberschuß  $\Delta$  und Massendefekt  $B$  gibt man ihrer Größe wegen zweckmäßigerweise in Millimasseneinheiten ( $1 \text{ mME} = 10^{-3} \text{ ME}$ ) an. Für kernphysikalische Zwecke benötigt man meist das EINSTEINSche Energieäquivalent beider Größen und bezeichnet dann  $B$  als Bindungsenergie. (Für das Energieäquivalent von  $\Delta$  hat sich kein besonderer Name eingebürgert.) Den Umrechnungsfaktor zwischen Massen- und Energieskala erhält man auf dem Wege über die molaren Konstanten,

<sup>10</sup> F. W. ASTON, *Mass-Spectra and Isotopes*, Edward Arnold & Co., London 1933; § 104 u. § 105.

<sup>11</sup> G. GAMOW, *Constitution of Atomic Nuclei and Radioactivity*, Oxford 1931; § 3.

<sup>12</sup> H. A. BETHE u. R. F. BACHER, *Rev. Mod. Phys.* **8**, 82 [1936]; § 2.

<sup>13</sup> H. A. BETHE, *Elementary Nuclear Theory*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1947, Chap. A I; — u. PHILIP MORRISON, *Second Edition*, 1956; Chap. A I.

<sup>14</sup> J. MATTAUCH u. S. FLÜGGE, *Kernphysikalische Tabellen*, Springer-Verlag, Berlin 1942; Kap. I b).

<sup>15</sup> L. ROSENFELD, *Nuclear Forces*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1948; Introduction u. Chap. 2.2.

<sup>16</sup> R. E. LAPP u. H. L. ANDREWS, *Nuclear Radiation Physics*, Prentice-Hall, Inc., 1949; § 7.04 u. § 7.05.

<sup>17</sup> J. M. BLATT u. V. F. WEISSKOPF, *Theoretical Nuclear Physics*, John Wiley & Sons, New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1952; Chap. I 2.

<sup>18</sup> R. D. EVANS, *The Atomic Nucleus*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York—Toronto—London 1955; Chap. 9, § 1 u. § 2.

<sup>19</sup> M. GOEPPERT-MAYER u. J. H. D. JENSEN, *Elementary Theory of Nuclear Shell Structure*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1955; Chap. I 4.

<sup>20</sup> National Research Council (U.S.A.), *A Glossary of Terms in Nuclear Science and Technology*, The American Society of Mechanical Engineers, New York 1957; p. 94.

<sup>21</sup> T. L. COLLINS, A. O. NIER u. W. H. JOHNSON JR., *Phys. Rev.* **86**, 408 [1952]; T. L. COLLINS, W. H. JOHNSON JR. u. A. O. NIER, *Phys. Rev.* **94**, 398 [1954].

<sup>22</sup> T. T. SCOLMAN, K. S. QUISENBERRY u. A. O. NIER, *Phys. Rev.* **102**, 1076 [1956]; K. S. QUISENBERRY, T. T. SCOLMAN u. A. O. NIER, *Phys. Rev.* **104**, 461 [1956]; C. F. GIESE u. J. L. BENSON, *Phys. Rev.* **110**, 712 [1958].

deren Größe ebenso wie die des Mols von der Definition der Massenskala abhängt. Unter einem Mol versteht man diejenige Menge identischer Atome der Masse  $M$ , deren Masse genau soviel Gramm beträgt, wie die Maßzahl von  $M$  auf der gewählten Massenskala angibt. Da nach AVOGADRO die Zahl  $N$  der Atome per Mol unabhängig von  $M$  ist, erhält man:

$$N \text{ ME} = 1 \text{ g} = c^2 \text{ erg} = 10^{-7} c^2 \text{ Joule}, \quad (4)$$

wobei unter  $c$  die Maßzahl der Lichtgeschwindigkeit in cm/sec verstanden ist. Einem einzelnen Atom kann man leicht die Ladung von  $e$  Coul. erteilen (Ladung des einfach geladenen Ions); daher wird in der Kernphysik als Energieeinheit nicht 1 Joule = 1 Coulombvolt, sondern das  $e$ -fache davon, nämlich 1 Elektronvolt (1 eV) oder, der Größe der hier auftretenden Energiebeträge besser angepaßt, 1 MeV =  $10^6$  eV verwendet. Nach Multiplikation von (4) mit  $e$  erhält man somit den Umrechnungsfaktor

$$1 \text{ mME} = 10^{-16} c^2 / F \text{ MeV}, \quad (5)$$

wobei  $F = eN$  die FARADAYSche Konstante, gemessen in Coulomb per Mol, bedeutet. Für Überschlagsrechnungen ist es bequem, daß der Zahlenwert des Umrechnungsfaktors zwischen mME und MeV für jede in Betracht kommende Definition der Massenskala nur um etwa 7% von der Einheit differiert.

Die Genauigkeit, mit der die Massenüberschüsse bestimmt werden können, reicht heute schon fast an die Genauigkeit heran, die für die Messungen der chemischen Atomgewichte nach den klassischen Methoden der Chemie in Anspruch genommen wurde; für den Fehler der letzteren wurde in günstigen Fällen, z. B. beim Atomgewicht von Silber, ein Betrag von nur etwa 10 ppm (partes per Million) beansprucht. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Minnesota-Gruppe<sup>22</sup> z. B. für das vom Molekülion  $^{16}\text{O}_2^+$  und dem Atomion  $^{32}\text{S}^+$  gebildete massenspektroskopische Dublett als letzten Wert ( $^{16}\text{O}_2 - ^{32}\text{S}$ ) = 17,7623 mME  $\pm$  1,1  $\mu$ ME (1  $\mu$ ME =  $10^{-6}$  ME) auf der Skala  $^{16}\text{O} = 16$  angibt; daraus ergibt sich sofort der Massenüberschuß  $^{32}\text{S} = -17,7623$  mME  $\pm$  1,1  $\mu$ ME, was einem Fehler von etwa 60 ppm entspricht. Nach dem, was über den Zusammenhang von Massenüberschuß  $A$  und Massendefekt (Bindungsenergie)  $B$  gesagt wurde, ist es wohl einleuchtend, daß die Bestrebungen, diese Meßgenauigkeit zu erreichen und in Zukunft womöglich zu erhöhen, gemacht werden, weil man sich aus den Messungen der Massenüberschüsse Aufschlüsse über die Natur der Kernkräfte erhofft.

Addiert man zu dem obigen Meßergebnis noch den dagegen sehr großen und völlig fehlerfreien Betrag von 32 ME, so erhält man nach Gl. (1) für die Masse von  $^{32}\text{S}$  in bezug auf  $^{16}\text{O} = 16$  den Wert 31,9822377 ME

$\pm 1,1 \mu$ ME mit einem Fehler von nur 0,034 ppm. Die Definition der Masseneinheit muß also völlig eindeutig erfolgen und Umrechnungen von einer Massenskala zur anderen müssen mit mindestens dieser Genauigkeit gemacht werden.

### 3. Chemische Begriffe und Bezeichnungen

Für jede vorgegebene Nukleonenzahl  $A$  und ebenso für jede vorgegebene Ordnungszahl  $Z$  sind jeweils nur verhältnismäßig wenig Nuklide bekannt, die das gleiche  $A$  (Isobare) bzw. das gleiche  $Z$  (Isotope) besitzen. Für die klassischen Methoden der analytischen Chemie, obwohl sehr empfindlich auf Unterschiede von  $Z$ , waren Unterschiede von  $A$  praktisch belanglos. Deshalb bezeichnet man auch heute noch jedes Gemisch, das nur isotope Nuklide enthält, als ein *chemisches Element*, das durch die Angabe der Ordnungszahl  $Z$  festgelegt ist und dem ein *Atomgewicht*  $W(Z)$  (s. u.) zugeordnet wird. Eine vorgegebene Probe des Elementes  $Z$  möge aus  $m$  Isotopen mit den Massen  $M_1, M_2, \dots, M_m$  bestehen, die in der Probe mit den relativen Häufigkeiten  $H_1, H_2, \dots, H_m$  vorhanden seien. Die Einheit (WE), in der Atomgewichte angegeben werden sollen, sei durch

$$1 \text{ WE} = r \text{ ME} \quad (6)$$

auf die Masseneinheit bezogen, wobei  $r$  einen Umrechnungsfaktor zwischen beiden Einheiten darstellt. Das Atomgewicht  $W(Z)$  der oben angegebenen Probe des Elementes  $Z$  ist dann definiert durch

$$r W(Z) = \sum_{i=1}^m M_i H_i / \sum_{i=1}^m H_i. \quad (7)$$

In der Regel normiert man  $\sum_{i=1}^m H_i = 1$ . Besonders interessiert ist man an der Bestimmung der Atomgewichte von Proben, die die in der Natur vorkommende Isotopenzusammensetzung besitzen.

Im Gegensatz zu den Massen der Nuklide sind die Atomgewichte der chemischen Elemente keine Naturkonstanten, da die Häufigkeiten  $H_i$  variabel sind. Chemische wie physikalische Prozesse, die zur Anreicherung bestimmter Isotope führen, spielen nicht nur im Laboratorium und in der Technik, sondern auch in der Natur eine Rolle; selbst die bei der chemischen Atomgewichtsbestimmung verwendeten Reaktionen können die Isotopenzusammensetzung verändern. Bereits 1935 berechneten UREY und GREIFF<sup>23</sup> in einer heute schon klassisch zu nennenden Arbeit aus spektroskopischen Daten die Gleichgewichtskonstanten und Anreicherungsfaktoren mehrerer Austauschreaktionen und kommen

<sup>23</sup> H. C. UREY u. L. J. GREIFF, J. Amer. Chem. Soc. 57, 321 [1935].

in bezug auf die Veränderungen bei Atomgewichten zu den folgenden Schlüssen und Voraussagen: „*The deviation of these enrichment factors from unity is sufficient to predict detectable variations in the atomic weight of the lighter elements, dependent upon the reaction employed in the determination of such atomic weights. As indicated in Table IV, the atomic weight of oxygen in carbon dioxide which is in equilibrium with gaseous water differs from that of the oxygen in the water by about one part in one hundred thousand, so that the standard of atomic weights certainly cannot be regarded as constant within this limit. The possible variations in the atomic weights of lithium and chlorine are shown to be approximately one (1) in the last accepted figure of these atomic weights. Our calculations indicate that more precise determinations of these atomic weights are futile. Atomic weights given to more significant figures will be meaningless unless the isotopic composition is specified. Many of the methods of the determination of the isotopic composition apparently would give false results because of fractionation in the processes involved. If these difficulties were overcome, and the exact value for the atomic weight of a given sample of an element were secured, it could not be used with certainty for some other sample unless its isotopic composition were known. Thus we must conclude that the atomic weights of many common elements, as determined by known chemical methods, are not fundamental constants of nature to more than a limited precision. This limit of precision has been reached in the case of lithium, oxygen, chlorine and, perhaps, other elements.*“

Noch im gleichen Jahre fanden DOLE<sup>24</sup> auf chemischem Wege sowie BLEAKNEY und HIPPLE<sup>25</sup> durch massenspektrometrische Untersuchungen die von UREY und GREIFF<sup>23</sup> vorausgesagten Variationen in Atomgewicht und Isotopenzusammensetzung von Sauerstoff bei verschiedenen natürlichen Proben. Inzwischen ist durch zahlreiche Arbeiten<sup>26</sup> festgestellt worden, daß die von UREY und GREIFF vorausgesagten Anreicherungsprozesse auch bei anderen Elementen in der Natur eine Rolle spielen; Variationen der Isotopenzusammensetzung und damit des Atomgewichts wurden bei vielen der leicht-

teren Elemente, die mit 2 oder mehr Isotopen in natürlichen Proben vertreten sind, mit Sicherheit bis hinauf zum Schwefel ( $Z=16$ ) und vielleicht auch bei Germanium ( $Z=32$ ) und Strontium ( $Z=38$ ) nachgewiesen.

Viel größer – etwa von der Größenordnung 1% – können die Variationen im Atomgewicht bei solchen Elementen werden, bei denen die Isotopenzusammensetzung natürlicher Proben durch kernphysikalische Prozesse, also durch radioaktiven Zerfall oder durch kosmische Strahlung, beeinflusst wurde. Historisch waren es gerade die 1914 bis 1917 vorgenommenen chemischen Atomgewichtsbestimmungen von Bleiprobe verschiedener Herkunft, die dem von SODDY 1911 eingeführten Isotopiebegriff auch bei den nicht mit Radioaktivität vertrauten Chemikern zum Durchbruch verhalfen. Die Messungen von HÖNIGSCHMID und HOROVITZ<sup>27</sup> sowie von RICHARDS und LEMBERT<sup>28</sup> an Bleiprobe aus Uranmineralen ergaben wie erwartet merklich kleinere Werte für das Atomgewicht als bei gewöhnlichem Blei, während SODDY und HYMAN<sup>29</sup> aus Dichtemessungen an Bleiprobe aus Ceylon-Thorit das erwartete höhere Atomgewicht erschlossen, das von HÖNIGSCHMID<sup>30</sup> durch chemische Messung bestätigt wurde.

Die größten bisher gefundenen derartigen Abweichungen des Atomgewichts bei natürlichen Proben von den entsprechenden Werten der internationalen Tabelle<sup>31</sup> sind in Tab. 1 aufgeführt, in der bei den betreffenden Nukliden zum Vergleich auch die gegenwärtig akzeptierten Werte der prozentuellen Häufigkeiten bei „normalen“ Proben nach dem Bericht von BAINBRIDGE und NIER<sup>32</sup> angegeben sind. Für die Berechnung der Atomgewichte der abnormalen Proben wurden die neuesten Massenwerte der Minnesota-Gruppe<sup>33</sup> verwendet. HÖNIGSCHMID und Mitarb.<sup>34</sup> bestimmten an einer Bleiprobe aus Katanga-Curite das Atomgewicht zu 203,03; eine spätere massenspektrographische Untersuchung der gleichen Probe<sup>35</sup> ergab, daß sich die Häufigkeit von <sup>206</sup>Pb durch  $\alpha$ -Zerfall aus Uran von 23,6% auf 95,1% erhöht hatte, womit sich nach Gl. (7) mit den heute gültigen Werten von  $M_i$  (s. Anm.<sup>33</sup>) und  $r$  ein Atomgewicht errechnet, das exakt mit dem chemisch bestimmten Wert übereinstimmt. Bei Strontium und bei Osmium sind Proben gefunden worden, die fast reines radiogenes

<sup>24</sup> M. DOLE, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2731 [1935]; J. Chem. Phys. **4**, 268 [1936].

<sup>25</sup> W. BLEAKNEY u. J. A. HIPPLE JR., Phys. Rev. **47**, 800 [1935].

<sup>26</sup> Lit. bei E. INGERSON, Nonradiogenic Isotopes in Geology: a Review, Bull. Geol. Soc. Amer. **64**, 301 [1953]; K. RANKAMA, Isotope Geology, Pergamon Press Ltd., London 1954.

<sup>27</sup> O. HÖNIGSCHMID u. St. HOROVITZ, Z. Elektrochem. **20**, 319 [1914].

<sup>28</sup> T. W. RICHARDS u. M. E. LEMBERT, J. Amer. Chem. Soc. **36**, 1329 [1914].

<sup>29</sup> F. SODDY u. H. HYMAN, J. Chem. Soc. **105**, 1402 [1914]; F. SODDY, Nature, Lond. **94**, 615 [1915].

<sup>30</sup> F. SODDY, Nature, Lond. **98**, 469 [1917].

<sup>31</sup> Bericht für 1957, Commission on Atomic Weights; IUPAC; Comptes Rendus, XIX. Konferenz der IUPAC, Paris, 16. bis 25. Juli 1957, p. 139.

<sup>32</sup> K. T. BAINBRIDGE u. A. O. NIER, Relative Isotopic Abundances of the Elements, Preliminary Report No. 9, National Research Council, Washington, D. C., Dez. 1950.

<sup>33</sup> K. S. QUISENBERRY u. W. H. JOHNSON, Atomic Mass Table, University of Minnesota, June 1957.

<sup>34</sup> O. HÖNIGSCHMID, R. SACHTLEBEN u. H. BANDREXLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **214**, 104 [1933].

<sup>35</sup> J. MATTAUCH u. V. HAUKE, Naturwiss. **25**, 763 [1935].

| Nuklid            | rel. Häufigkeit in %   |                      | Herkunft der abnormalen Probe     | chem. Atomgewicht            |                      | Differenz in % |
|-------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------|
|                   | normal <sup>32</sup>   | abnormale Probe      |                                   | Int. Tab. 1957 <sup>31</sup> | abnormale Probe      |                |
| <sup>206</sup> Pb | 23,6                   | 95,1 <sup>35</sup>   | Pb aus Curit, Katanga, Kongo      | 207,21                       | 206,03 <sup>34</sup> | - 0,57         |
| <sup>87</sup> Sr  | 7,02                   | > 99,7 <sup>36</sup> | Sr aus Lepidolith, Manitoba, Can. | 87,63                        | 86,91                | - 0,82         |
| <sup>187</sup> Os | 1,64                   | > 99,5 <sup>37</sup> | Os aus Molybdänit unbek. Herkunft | 190,2                        | 187,0                | - 1,7          |
| <sup>176</sup> Hf | 5,15                   | 47,4 <sup>38</sup>   | Hf aus Gadolinit, Frikstad, Norw. | 178,50                       | 177,37               | - 0,63         |
| <sup>3</sup> He   | 1,3 · 10 <sup>-4</sup> | 24,0 <sup>39</sup>   | He aus Eisenmeteorit Mount Ayloff | 4,003                        | 3,767                | - 5,90         |
| <sup>4</sup> He   | 100,00                 | 76,0 <sup>39</sup>   |                                   |                              |                      |                |
| <sup>20</sup> Ne  | 90,92                  | 43, <sup>40</sup>    | Ne aus Eisenmeteorit Thunda       | 20,183                       | 20,77                | + 0,29         |
| <sup>21</sup> Ne  | 0,257                  | 36, <sup>40</sup>    |                                   |                              |                      |                |
| <sup>22</sup> Ne  | 8,82                   | 21, <sup>40</sup>    |                                   |                              |                      |                |

Tab. 1.

<sup>87</sup>Sr (s. Anm. <sup>36</sup>) bzw. <sup>187</sup>Os (s. Anm. <sup>37</sup>) darstellen, die sich durch  $\beta$ -Zerfall aus den natürlichen  $\beta$ -Strahlern <sup>87</sup>Rb bzw. <sup>187</sup>Re gebildet haben, so daß die Häufigkeit dieser Nuklide von 7,02% bzw. 1,64% im „normalen“ Gemisch auf fast 100% gestiegen war. Eine Hafnium-Probe aus einem norwegischen Gadolinit ergab <sup>38</sup>, daß sich die Häufigkeit von <sup>176</sup>Hf durch  $\beta$ -Zerfall aus <sup>176</sup>Lu von 5,15% auf 47,4% erhöht hatte. Aber auch bei Meteoriten, die lange Zeit der Höhenstrahlung ausgesetzt waren, sind Proben von Helium <sup>39</sup> und von Neon <sup>40</sup> gefunden worden, bei denen die Isotopenzusammensetzungen beträchtlich gegenüber der des „normalen“ Gemisches in der irdischen Atmosphäre verändert worden waren, so daß sich die Atomgewichte dieser Proben ganz merklich von den Werten der internationalen Tabelle <sup>31</sup> unterscheiden; die betreffenden Nuklide waren zu einem großen Teil durch Spallationsprozesse aus schweren Elementen, hauptsächlich Eisen, entstanden. Nicht in Tab. 1 aufgenommen sind Veränderungen der Isotopenzusammensetzung, die bei Krypton- und Xenon-Proben aus verschiedenen Pechblendern und Uraniten nachgewiesen wurden <sup>41</sup>, die durch spontane Spaltung von <sup>238</sup>U und durch neutroneninduzierte Spaltung von <sup>235</sup>U hervorgerufen worden waren.

Man hat oft versucht, den Reinelementen (anisotopen Elementen) eine Sonderstellung in bezug auf das Atomgewicht einzuräumen. Ein anisotopes Element wäre zu definieren als ein Element, für das im natürlich vorkommenden Gemisch stets nur ein Isotop mit der Masse  $M_1$  eine von Null verschiedene Häufigkeit  $H_1 = 1$  hat, während  $H_i = 0$  ist für  $i \neq 1$ . Doch wird mit zunehmender Empfindlichkeit der Meßmethoden die Zahl der Elemente, die als anisotop angesehen werden können, immer kleiner. Durch massenspektroskopische Analyse wurden zwischen 1939 und 1956 bei 4 Elementen, die man aus Gründen der Kernstatistik für anisotop gehalten hatte, unerwartet die folgenden Isotope mit den in Klammern angegebenen prozentuellen Häufigkeiten in natürlichen Proben festgestellt: <sup>176</sup>Lu (2,60%) <sup>42</sup>, <sup>138</sup>La (0,09%) <sup>43</sup>, <sup>50</sup>V (0,24%) <sup>44</sup> und <sup>180</sup>Ta (0,012%) <sup>45</sup>. Durch die noch viel empfindlicheren radioaktiven Methoden können selbst solche Spuren von Begleit-Isotopen nachgewiesen werden, die sich dem massenspektroskopischen Nachweis längst entziehen; das beweist die Auffindung der Nuklide <sup>3</sup>T (s. Anm. <sup>46</sup>) und <sup>14</sup>C (s. Anm. <sup>47</sup>) im natürlichen Vorkommen. Kürzlich gelang bei Proben meteoritischen Ursprungs der Nachweis von <sup>10</sup>Be und <sup>26</sup>Al (s. Anm. <sup>48</sup>), so daß nicht einmal Beryllium oder

<sup>36</sup> O. HAHN, F. STRASSMANN u. E. WALLING, Naturwiss. **25**, 189 [1937]; J. MATTAUCH, Naturwiss. **25**, 189 [1937]; Z. angew. Chem. **59**, 37 [1947].

<sup>37</sup> H. HINTENBERGER, W. HERR u. H. VOSHAGE, Phys. Rev. **95**, 1690 [1954].

<sup>38</sup> W. HERR u. E. MERZ, P. EBERHARDT u. P. SIGNER, Z. Naturforsch. **13 a**, 268 [1958].

<sup>39</sup> J. C. DALTON, F. A. PANETH, P. REASBECK, S. J. THOMSON u. K. I. MAYNE, Nature, Lond. **172**, 1168 [1953].

<sup>40</sup> P. REASBECK u. K. I. MAYNE, Nature, Lond. **176**, 733 [1955].

<sup>41</sup> H. G. THODE u. W. H. FLEMING, Phys. Rev. **92**, 378 [1953].

<sup>42</sup> J. MATTAUCH u. H. LICHTBLAU, Z. Phys. **111**, 514 [1939]; R. J. HAYDEN, D. C. HESS u. M. G. INGRAM, Phys. Rev. **77**, 299 [1950].

<sup>43</sup> M. G. INGRAM, R. J. HAYDEN u. D. C. HESS JR., Phys. Rev. **72**, 349, 967 [1947].

<sup>44</sup> D. C. HESS JR. u. M. G. INGRAM, Phys. Rev. **76**, 1717 [1949]; W. T. LELAND, Phys. Rev. **76**, 1722 [1949].

<sup>45</sup> F. A. WHITE, T. L. COLLINS u. F. M. ROURKE, Phys. Rev. **101**, 1786 [1956].

<sup>46</sup> V. FALTINGS u. P. HARTECK, Z. Naturforsch. **5 a**, 438 [1950].

<sup>47</sup> E. C. ANDERSON, W. F. LIBBY, S. WEINHOUSE, A. F. REID, A. D. KIRSHENBAUM u. A. V. GROSSE, Science **105**, 576 [1947]; Phys. Rev. **72**, 931 [1947].

<sup>48</sup> T. P. KOHMAN u. W. D. EHMANN, Proceedings of the International Conference on Radioisotopes in Scientific Research (UNESCO, Paris, September 1957), (im Druck).

Aluminium in Strenge als anisotope Elemente angesprochen werden können.

Natürlich wird für analytisch-chemische Arbeiten eine Tabelle der Atomgewichte immer von Wichtigkeit bleiben. Doch sind heute die Messungen der Variationen in der Isotopenzusammensetzung natürlicher Gemische von viel größerem wissenschaftlichem Interesse, da sie Altersbestimmungen<sup>49</sup> und die Messung von Paläotemperaturen<sup>50, 26</sup> gestatten, die für die Lösung vieler Probleme der Kosmologie, Geologie, Meteorologie, Archäologie, Anthropologie etc. von Wichtigkeit sind.

Zu den Elementen, bei denen mit Sicherheit Schwankungen in der Isotopenzusammensetzung bei natürlich vorkommenden Proben festgestellt wurden, gehört, wie erwähnt, auch der Sauerstoff. Deshalb ist die Atomgewichtseinheit, die sich auf das „natürliche Isotopengemisch Sauerstoff“ bezieht, nicht genau definiert, was sich durch eine Variationsbreite  $\Delta r$  des Umrechnungsfaktors von Gl. (6) ausdrückt. Die relative Änderung  $\Delta r/r$  läßt sich leicht aus den relativen Schwankungen der Häufigkeiten der Sauerstoffisotope berechnen. Da die Häufigkeit von  $^{17}\text{O}$  besonders gering ist, liefert dieses Isotop zum Atomgewicht von Sauerstoff nur einen geringen Beitrag, der für die Berechnung von  $\Delta r/r$  vernachlässigt werden kann; auch wurden Schwankungen nur beim Verhältnis  $R = H(^{18}\text{O})/H(^{16}\text{O})$  festgestellt. Für Proben von atmosphärischem Sauerstoff ergaben sorgfältige Messungen von NIER<sup>51</sup> den Wert 0,004088 für das Verhältnis der Häufigkeiten der Moleküle  $^{16}\text{O}^{18}\text{O} : ^{16}\text{O}_2$ , welches doppelt so groß ist wie das Verhältnis  $H(^{18}\text{O})/H(^{16}\text{O})$ ; somit wird  $R = 0,002044$ . Da auch  $R \ll 1$  ist, können für die Berechnung von  $\Delta r/r$  Glieder zweiter und höherer Ordnung von  $R$  vernachlässigt werden. Setzt man noch die Massendifferenz  $(^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}) = 2 \text{ ME}$ , was sehr genau erfüllt ist, und berücksichtigt, daß per definitionem  $W(8) = 16$  ist, so erhält man nach Gl. (7) näherungsweise:  $r \cdot 16 \approx 16 + 2 R$ , was durch logarithmische Differentiation

$$\Delta r/r = \frac{1}{8} R (\Delta R/R) \quad (8)$$

ergibt. Einer Zusammenstellung bei HOEKSTRA und KATZ<sup>52</sup> entnimmt man, daß die relativen Schwankungen von  $H(^{18}\text{O})/H(^{16}\text{O})$  in verschiedenen Proben aus Wasser, atmosphärischem Sauerstoff, Kalzit, magmatischen Karbonaten, Silikaten etc. mindestens  $(\Delta R/R) = 0,06$  betragen. Damit wird nach Gl. (8)  $(\Delta r/r) \geq 15 \text{ ppm}$ . Diese Ungenauigkeit in der Definition der Atomgewichtseinheit überträgt sich natürlich auf die Atomgewichte

aller Elemente. Bei den leichten Elementen, die zwei oder mehr in der Natur vorkommende Isotope besitzen, kommen noch deren natürliche Schwankungen sowie die von UREY und GREIFF<sup>23</sup> betonten Fehler bei der chemischen Atomgewichtsbestimmung hinzu.

Die Ungenauigkeit in der Definition der Atomgewichtseinheit ließe sich natürlich leicht durch einen per def. festgelegten Zahlenwert für den Umrechnungsfaktor  $r$  beseitigen. Doch hat die Atomgewichtskommission der IUPAC in den letzten Jahren verständlicherweise immer wieder damit gezögert<sup>31</sup>, eine Neudefinition der Atomgewichtseinheit vorzunehmen, um einer Diskussion über Skalenvorschläge Zeit zu lassen, die eine Vereinheitlichung beider Skalen zum Ziele hat; dadurch würde der Umrechnungsfaktor exakt  $r = 1$ . Besonders die Tatsache, daß das Mol des Physikers sich von dem des Chemikers unterscheidet, so daß die Werte der molaren Konstanten  $N, F$  etc. um einen Faktor  $r \neq 1$  differieren, ist für Wissenschaftler, die auf dem Grenzgebiet arbeiten, lästig und verwirrend.

#### 4. Skalenvorschläge

Die Tatsache, daß die physikalische Skala durch  $^{16}\text{O} = 16$  eindeutig definiert ist, mag die Erklärung dafür sein, daß Physiker sich bis heute an den Bestrebungen zur Vereinheitlichung beider Skalen desinteressiert gezeigt haben. Am 28. Sept. 1931 diskutiert ASTON<sup>53</sup> vor der British Association das durch die Entdeckung der seltenen Sauerstoffisotope entstandene Problem der zwei Skalen. Damals schien der relative Unterschied der beiden Skalen nur etwa die Hälfte des heute bekannten Wertes von 275 ppm zu betragen; außerdem waren mit Ausnahme von Blei alle Bemühungen gescheitert, bei natürlichen Proben von Elementen Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung festzustellen. Deshalb empfahl ASTON, sich mit der Existenz von zwei Skalen abzufinden. Auf Grund dieser Empfehlung beschloß das Atomgewichtskomitee<sup>54</sup> der Internationalen Union der Chemie einstimmig, keine Änderung an ihrer bisherigen Atomgewichtsskala vorzunehmen.

Etwas mehr Interesse zeigten Physiker für die Frage, ob für die Angabe von Nuklidmassen an Stelle von  $^{16}\text{O} = 16$  eine andere physikalische Skala geeigneter wäre. Schon 1930 schreibt ASTON<sup>55</sup>, bestrebt eine geeignete physikalische Skala zu finden: „*The proton, the neutral hydrogen atom, one-quarter of the neutral helium atom, one-sixteenth of the neutral oxygen atom 16,*

<sup>49</sup> T. P. KOHMAN u. N. SAITO, Ann. Rev. Nucl. Sci. 4, 401 [1954]; A. H. AHRENS, Rep. Progr. Phys. 19, 80 [1956].

<sup>50</sup> H. C. UREY, J. Chem. Soc. 1947, 562.

<sup>51</sup> A. O. NIER, Phys. Rev. 77, 789 [1950].

<sup>52</sup> H. R. HOEKSTRA u. J. J. KATZ, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva, 1955), Vol. 8, 547 [1956]; Table I.

<sup>53</sup> F. W. ASTON, Nature, Lond. 128, 731 [1931].

<sup>54</sup> G. P. BAXTER, M. CURIE, O. HÖNIGSCHMID, P. LEBEAU u. R. J. MEYER, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1269 [1932].

<sup>55</sup> F. W. ASTON, Nature, Lond. 126, 953 [1930].

and several other possible units have been suggested. None of these is quite free from objection. It is desirable that this matter should be given attention, so that when a suitable opportunity occurs for a general discussion of the subject, each point of view may be afforded its proper weight in arriving at a conclusion.“

Gelegentlich der Entwicklung des Tröpfchenmodells der Atomkerne rechnet GAMOW<sup>11</sup> alle bisher von ASTON gemessenen Nuklidmassen auf die Skala  ${}^4\text{He}=4$  um. BETHE<sup>56</sup> konnte eine Diskrepanz, die durch Messungen von Kernreaktionsenergien in Erscheinung getreten war, durch einen Fehler der ASTONschen Messung der  ${}^4\text{He}$ -Masse auf der Skala  ${}^{16}\text{O}=16$  erklären, der sich auch auf eine Reihe leichterer Nuklide fortgepflanzt hatte; er bemerkte hierzu: „The question of changing to the scale  $\text{He}=4,0000$  might be reconsidered at this moment when all atomic weights have to be changed anyhow.“ (Daß BETHE nicht die Atomgewichte der Chemiker, sondern die für die Kernphysik wichtigen Nuklidmassen meinte, geht aus dem Zusammenhang klar hervor, ebenso daß unter He das damals allein bekannte Isotop  ${}^4\text{He}$  zu verstehen ist.) Nachdem aber ASTON<sup>57</sup> durch die Einführung der neuen Dublettmethode zeigen konnte, daß sich nunmehr die Masse von  ${}^4\text{He}$  auf der Basis  ${}^{16}\text{O}=16$  unvergleichlich sicherer bestimmen lasse, scheint auch dieses Interesse wieder verloschen zu sein.

Ganz anders ist die Einstellung der Chemiker zum Problem der zwei Skalen. Schon 1930 bemerkt dazu v. GROSSE<sup>58</sup>: „Diese Spaltung wird sich auf die Dauer unhaltbar erweisen.“ Er hebt hervor, daß die Bezugsgröße einer neuen Skala „als reine Atomart gewinnbar und daher physikochemischen Messungen zugänglich“ sein müsse. Da damals die künstliche Reindarstellung eines Isotops aus einem Isotopengemisch noch unbekannt war und Reinelemente nicht mit Sicherheit nachweisbar sind, schien ihm diese Gewinnbarkeit einer reinen Atomart nur bei  ${}^4\text{He}$  möglich, und zwar „aus radioaktiven Mineralen auch dann, falls das gewöhnliche Helium sich als Isotopengemisch (ähnlich dem O, N und C) erweisen sollte“. Er schlägt deshalb  ${}^4\text{He}=4$  als einheitliche Skala vor, deren Definition, wie er betont, ebenso wie  ${}^{16}\text{O}=16$  „theoretisch einwandfrei“ ist. Die für die Einführung der neuen Einheit notwendigen Änderungen an den bisherigen chemischen Atomgewichten, die heute in der Diskussion eine so große Rolle spielen, erschienen ihm damals belanglos. Als 1935, wie schon erwähnt, die Schwankungen im natürlichen Isotopengemisch Sauerstoff sowohl von chemischer wie von physikalischer Seite festgestellt worden waren, ist es bemerkenswerterweise DOLE<sup>24</sup>, der sich für eine neue Basis der Atomgewichte einsetzt. Auch ihm erscheint es wichtig, daß die Bezugsgröße „on which to base the atomic weight scale should be a pure isotope, preferably

the isotope of hydrogen of mass one or the element sodium which at the present time seems to be pure“. Den v. GROSSESchen Vorschlag verwirft DOLE wegen der chemischen Trägheit von Helium. DOLE fährt fort: „Protium can be obtained easily in pure isotopic form in large quantities, it is chemically active“ etc. Doch nun folgt die Forderung: „The mass of protium, however, should be set at a value which would keep the element oxygen as near sixteen as possible so that there would be no need of changing our present atomic weights except in the fourth or fifth figure.“ Wegen der Unsicherheit der Masse von  ${}^1\text{H}$  auf der Basis  ${}^{16}\text{O}=16$  erscheint DOLE die Zeit für die Änderung der Atomgewichtsbasis zwar noch nicht reif, doch fährt er fort: „It is to be hoped, however, that the chemists will soon give up their chemical scale to adopt one based on a pure isotope and that the physicists will change their isotopic scale to bring it into accord with the chemical atomic weights, thereby rectifying the confusing situation of two atomic mass scales, an isotopic scale and a chemical element scale.“ DOLE ist also offenbar sehr an der Vereinheitlichung der beiden Skalen interessiert. Trotzdem wiederholt und präzisiert DOLE<sup>59</sup> in einer neueren Arbeit, in der neben Protium auch die beiden Elemente Fluor und Natrium als Bezugssubstanzen erwähnt werden, seine alte Forderung: „to define the weight so that atmospheric oxygen is as close to 16,00000 as possible.“

Hier wird also zum ersten Male von den Physikern verlangt, daß sie für die Messung der Nuklidmassen eine Skala übernehmen sollen, die so definiert ist, daß der Massenüberschuß des Bezugsnuklides ungleich Null ist. Der Vorteil für die Chemiker wäre neben der Vereinheitlichung der beiden Skalen der, daß die bisherigen chemischen Atomgewichte mit der Genauigkeit erhalten bleiben könnten, mit der die Physiker zur Zeit des Skalenwechsels gerade die Masse des neu zu wählenden Bezugsnuklides zu messen instande sind; dazu kommt noch, daß die natürliche Variationsbreite des Isotopengemisches „atmospheric oxygen“ durch eine Zusatzdefinition beseitigt werden müßte. Dagegen hatte v. GROSSE<sup>58</sup> schon klar erkannt: „Die Beibehaltung von  $\text{O}=16$  bringt für den Physiker Komplikationen, und in der Tat ist diese Basis von den Physikern bereits aufgegeben.“ Er schlägt deshalb eine Skalendefinition vor, die ebenso „theoretisch einwandfrei“ ist, wie die physikalische Skala  ${}^{16}\text{O}=16$ . Auch ASTON<sup>55</sup> bemerkt bereits mit Bezug auf die Messung von Nuklidmassen: „The chemical unit is clearly unsuitable, and it seems highly desirable that a proper unit for expressing these quantities should be decided upon.“ Wir werden auf die von v. GROSSE<sup>58</sup> erwähnten Komplikationen noch näher einzugehen haben.

<sup>56</sup> H. A. BETHE, Phys. Rev. 47, 633 [1935].

<sup>57</sup> F. W. ASTON, Nature, Lond. 135, 541 [1935].

<sup>58</sup> A. v. GROSSE, Z. phys. Chem. B 10, 395 [1930].

<sup>59</sup> M. DOLE, Chem. Rev. 51, 263 [1952].



An sich ist die Idee nicht neu, beim Übergang zu einer neuen Skala den Skalenwert der neu gewählten Bezugssubstanz so zu definieren, daß er dem Werte gleicht, den sie auf Grund einer zur Zeit des Skalenwechsels am besten erscheinenden experimentellen Messung gerade besitzt. Dadurch werden die auf Grund der alten Skala gewonnenen Werte zunächst erhalten – aber wegen des kontinuierlichen Fortschritts in der Meßgenauigkeit natürlich nicht für sehr lange Zeit. Zum Beispiel entschlossen sich, wie schon erwähnt, um 1900 die Chemiker endgültig<sup>1</sup> von dem alten DALTONSchen Bezugselement Wasserstoff abzugehen, da sich nur wenige Atomgewichte direkt im Verhältnis zu H genau messen ließen. Neben anderen Vorschlägen (Ag, Cl, Br, I) wurde schließlich Sauerstoff als am besten erscheinendes Bezugselement gewählt, der schon vorher einigen bedeutenden Atomgewichtschemikern (BERZELIUS, MARIGUAC, STAS) als solches für die Angabe ihrer Messungen gedient hatte. Auch damals wurden gewichtige Stimmen laut, die empfahlen, die Definition  $O = 15,88$  vorzunehmen, was dem damals besten von MORLEY bestimmten Wert des Verhältnisses  $O : H = 15,879 : 1$  entsprochen hätte. Dadurch wäre praktisch  $H = 1$  erhalten geblieben und viele, auch sehr bedeutende Chemiker sahen darin die „natürliche“ Einheit, von der sie auch aus didaktischen Gründen nicht abgehen zu können glaubten. Klugerweise entschied sich aber die Mehrzahl dafür, die neue Definition nicht auf ein vergangliches Meßergebnis zu gründen (nach der letzten Atomgewichtstabelle<sup>31</sup> ist  $O : H = 15,8730 : 1$ ), sondern sie im Hinblick auf die Zukunft vorzunehmen, obwohl einstimmig zugegeben wurde, daß die Präzision der MORLEYSchen Messung wahrscheinlich für lange Zeit nicht übertroffen werden könne. Schließlich wurde die dem experimentellen Ergebnis am nächsten liegende ganze Zahl gewählt und  $O = 16$  als neue Atomgewichtsskala definiert, wodurch auch die alten Skalen  $O = 10$  (WOLLASTON) und  $O = 100$  (BERZELIUS) verlassen wurden.

Es sei noch als sehr interessant vermerkt, daß damals vielen Chemikern die Definition  $O = 16$  deshalb besonders günstig erschien, weil nur auf dieser Skala die Atomgewichte von etwa  $\frac{1}{3}$  aller Elemente sehr nahe ganzzahlig wurden. Welches Fingerspitzengefühl man somit damals besaß, sollte sich erst viel später nach der Einführung des Isotopiebegriffs erweisen.

Vielleicht war die Erinnerung daran mitbestimmend dafür, daß das Atomgewichtskomitee der internationalen Union für Chemie<sup>60</sup> den DOLESchen Vorschlag ablehnte. Als Grund wurde allerdings nur der angegeben, daß die chemische Atomgewichtsbestimmung eine Genauigkeit von 0,001% nicht übersteige und daß alle

chemischen Methoden mehr oder weniger direkt Sauerstoff als Bezugselement benutzen.

Nachdem die gegenwärtige Kommission für Atomgewichte der IUPAC unter ihrem Präsidenten Dr. WICHERS begonnen hatte, eine ganze Reihe von chemisch gemessenen Atomgewichten durch genauere, nach physikalischen Methoden bestimmte Werte zu ersetzen, wurde die Frage der Neudefinition der chemischen Atomgewichtsbasis wieder aktuell<sup>61</sup>. Daß man sich dabei gleichzeitig wieder für die Vereinigung beider Skalen zu interessieren begann, ist das Verdienst von WICHERS<sup>62</sup>. Über die Wahl der Bezugssubstanz einer für Atomgewichte und Nuklidmassen gemeinsamen Skala schreibt WICHERS: „*The choice of the substance is not very important, provided its mass is invariant and can be reliably intercompared with the masses of other species.*“ Es ist klar, daß die erste Bedingung nach unseren heutigen Erkenntnissen nur für ein Nuklid erfüllt ist, das geeignet ausgewählt werden muß, um auch der zweiten Bedingung zu genügen. Um die bisherige chemische Skala so wenig als möglich zu verändern, schlägt WICHERS als neue Möglichkeiten  $^{16}O = 15,9956$  (exakt) und  $^{19}F = 19$  vor. Der erste Vorschlag greift somit die DOLESche Forderung wieder auf, daß die Masse des neuen Bezugsnuklids ihrem Wert auf der gegenwärtigen chemischen Skala angeglichen werde, und zwar dadurch, daß unter den um 6% schwankenden Messungen der Häufigkeitsverhältnisse der Sauerstoffisotope in Proben natürlichen Vorkommens eine bestimmte ausgesucht und zur Definition erhoben werde. Der zweite Vorschlag kommt dem Physiker insofern entgegen als der Massenüberschuß des Bezugsnuklids gleich Null definiert wird. Zu der durch die Annahme von  $^{19}F = 19$  notwendig werdenden Änderung der gegenwärtigen chemischen Skala bemerkt WICHERS: „*A change of this magnitude could be neglected for most of the data of chemistry, and the formal revision of books, etc., could proceed leisurely, with little confusion.*“ Im Gegensatz zu DOLE, der eine Anpassung der  $^{19}F$ -Masse verlangt hatte, so daß die chemische Skala so genau wie möglich erhalten bleibe, erkannte WICHERS ganz klar: „*Provided it offers no insurmountable obstacles for intercomparison with the masses of other nuclear species, a scale based on  $F^{19} = 19$  might be more acceptable to physicists than one based on a non-integral value such as 15,9956 for  $O^{16}$ .*“ Für den Vorschlag  $^{19}F = 19$  tritt besonders CAGLIOTI<sup>63</sup>, ein Mitglied der IUPAC-Kommission für Atomgewichte, ein, da er es als unerlässlich ansieht, daß die Bezugssubstanz zu den Elementen zähle, die gegenwärtig als anisotop angesehen werden. Der Skalenvorschlag  $^{19}F = 19$  wird ferner von SCOTT und

<sup>60</sup> G. P. BAXTER, O. HÖNIGSCHMID u. P. LEBEAU, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 219 [1937].

<sup>61</sup> E. WICHERS, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2447 [1952]; **76**, 2033 [1954]; **78**, 3235 [1956].

<sup>62</sup> E. WICHERS, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3237 [1956].

<sup>63</sup> V. CAGLIOTI, Nuovo Cim. **6**, 280 [1957].

WARE<sup>64</sup> gelegentlich einer chemischen Neubestimmung des Atomgewichts von Fluor erwähnt.

Gegen den Vorschlag  $^{19}\text{F}=19$  haben auf der letzten Sitzung der IUPAC-Kommission für Atomgewichte<sup>31</sup> die beiden physikalischen Mitglieder dieser Kommission eingewendet, daß die von WICHERS<sup>62</sup> ausgesprochene Bedingung bei physikalischen Messungen gerade für  $^{19}\text{F}$  sehr schlecht erfüllt ist; denn direkte Vergleiche der Massen anderer Nuklide mit  $^{19}\text{F}$  sind dann ebenso schwierig wie der Vergleich der Massen, die nach verschiedenen physikalischen Methoden bestimmt werden. Kurz nachher wurden von dem Chemiker ÖLANDER<sup>65</sup> der Kommission brieflich zwei weitere Skalenvorschläge, nämlich  $^{12}\text{C}=12$  und  $^{18}\text{O}=18$  unterbreitet. In einem Addendum<sup>31</sup> zum Kommissionsbericht wurden einige der Vorteile hervorgehoben, die  $^{12}\text{C}$  gegenüber allen anderen Nukliden einschließlich  $^{16}\text{O}$  als Bezugsnuklid besitzt; für die physikalischen Meßmethoden ist nämlich  $^{12}\text{C}$  gerade das Nuklid, mit dem, wie WICHERS<sup>62</sup> es verlangte, die Massen der meisten Nuklide weitaus am besten verglichen werden können. Daraufhin haben sich eine Reihe von Chemikern und Physikern brieflich in zustimmender Weise zum Skalenvorschlag  $^{12}\text{C}=12$  geäußert. Jedoch meint BIRGE<sup>66</sup>, der die Vorteile, die  $^{12}\text{C}$  als Bezugsnuklid besitzt, durchaus zugibt, in Umkehrung der DOLESCHEN Forderung eine Anpassung an die gegenwärtige physikalische Skala verlangen zu müssen. Nur so, meint BIRGE, der besonders auf dem Gebiet der physikalischen Konstanten bahnbrechende Arbeit geleistet hat, wäre die von ihm befürchtete Verwirrung zu vermeiden, die durch den Vorschlag  $^{12}\text{C}=12$ , wie er sagt, „*gratuitously*“ eingeführt werde. Er schlägt daher als abgerundeten Wert  $^{12}\text{C}=12,003816$  als neue Massenskala vor.

## 5. Numerischer Vergleich der Skalenvorschläge mit den beiden gegenwärtigen Skalen

Da sich bei allen numerischen Vergleichen von Massenskalen untereinander stets die Nukleonenzahlen wegheben müssen, benutzen wir für das folgende am vorteilhaftesten die Schreibweise der Massen mit Hilfe der Packungsanteile nach Gl. (1). Dadurch wird der Rechenaufwand stark beschränkt, da man es, wie zu Beginn von Abschn. 2 erwähnt, statt mit 9-stelligen Zahlen ( $M$ ) nur mit solchen von 5 Stellen ( $\Delta$  bzw.  $f$ ) zu tun hat. Die Rechengenauigkeit leidet nicht, wenn man erst Glieder dritter Ordnung in den Packungsanteilen gegenüber 1 vernachlässigt. Man gelangt so zu geschlossenen Formeln, die den Einfluß einer neuen Skalendefinition leicht erkennen lassen. Wir heben das

neu zu wählende Bezugsnuklid dadurch hervor, daß wir seine Werte  $M$ ,  $\Delta$ ,  $f$  sowie  $A$  und  $Z$  mit einem Sternchen bezeichnen; die unteren Indizes  $\nu$  (neu),  $\varphi$  (physikalisch) und  $\chi$  (chemisch) sollen die Skala bezeichnen, in der  $M$ ,  $\Delta$  und  $f$  ausgedrückt sind.

Aus  $M_\nu = M_\varphi (M_\nu^*/M_\varphi^*)$  folgt:

$$f_\nu = (f_\varphi - f_\varphi^*) (1 - f_\varphi^*) + f_\nu^* (1 + f_\varphi - f_\varphi^*), \quad (9)$$

wonach sich für jedes Nuklid der Packungsanteil  $f_\nu$  auf der neu zu definierenden Skala aus seinem Werte  $f_\varphi$  auf der gegenwärtigen physikalischen Skala sowie aus dem Wert  $f_\varphi^*$ , den das neu zu wählende Bezugsnuklid auf der physikalischen Skala besitzt, berechnen läßt. Man sieht bereits hier eine der von v. GROSSE<sup>58</sup> erwähnten Komplikationen, die eine Definition  $f_\nu^* \neq 0$  mit sich bringt, da in diesem Falle der zweite Term von Gl. (9) nicht verschwindet. Durch Multiplikation von Gl. (9) mit der ganzen Zahl  $A$  erhält man die Massenüberschüsse auf der neuen Skala. Für Rechnungen, bei denen es nur auf 7 oder 8 Stellen des Wertes der Masse  $M$  ankommt, genügt es, sich auf Glieder erster Ordnung in  $f$  zu beschränken, d. h. die jeweils zweiten Faktoren der Terme von Gl. (9) zu streichen.

Für den relativen Unterschied der neuen Massenwerte zu denen, die sie auf der gegenwärtigen physikalischen Skala besitzen,  $\delta_\varphi = (M_\nu - M_\varphi)/M_\varphi$ , erhält man:

$$\delta_\varphi = (f_\nu^* - f_\varphi^*) (1 - f_\varphi^*). \quad (10)$$

Man sieht wieder leicht, wie sich diese Formel durch die Definition  $f_\nu^* = 0$  vereinfacht. Will man Glieder zweiter Ordnung vernachlässigen, so geschieht dies wieder, indem man den zweiten Faktor gleich 1 setzt.

Die Berechnung der analogen relativen Skalenänderung  $\delta_\chi = (M_\nu - M_\chi)/M_\chi$  kann erst nach der Definition des Umrechnungsfaktors von Gl. (6) erfolgen. Wir schreiben vorläufig  $r = 1 + \varepsilon$ , wobei  $\varepsilon$  von der Größenordnung der Packungsanteile ist. Damit wird

$$\delta_\chi = (\varepsilon - f_\varphi^*) (1 - f_\varphi^*) + f_\nu^* (1 + \varepsilon - f_\varphi^*). \quad (11)$$

Wieder kann die Komplikation durch den zweiten Term durch die Definition  $f_\nu^* = 0$  beseitigt werden.

Wird zur Angleichung an die chemische Skala (DOLESCHEN Forderung)  $M_\nu^*$  so gewählt, daß  $M_\nu^* = M_\chi^*$  wird, so ist

$$f_\nu^* = (f_\varphi^* - \varepsilon) (1 - \varepsilon) \quad (12)$$

zu definieren, womit nach Gl. (10) und (11)

$$\delta_\varphi = -\varepsilon(1 - \varepsilon) \quad \text{und} \quad \delta_\chi = 0 \quad (13)$$

wird. Setzt man in Gl. (9) den Wert von  $f_\nu^*$  aus Gl. (12) ein, so berechnet sich der Packungsanteil eines beliebigen Nuklids auf der angeglichenen Skala nach

$$f_\nu = (f_\varphi - \varepsilon) (1 - \varepsilon). \quad (14)$$

<sup>64</sup> A.F. SCOTT u. W.R. WARE, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4253 [1957].

<sup>65</sup> A. ÖLANDER, Brief v. 1. Aug. 1957 an Dr. E. WICHERS.

<sup>66</sup> R. T. BIRGE, Brief v. 26. Nov. 1957 an J. MATTAUCH.

Der Vollständigkeit halber führen wir noch den trivialen Fall der Wahl  $M_v^* = M_\varphi^*$  an, wodurch die physikalische Skala erhalten bleibt. Nach Gl. (9), (10) und (11) wird aus

$$f_v^* = f_\varphi^*: f_v = f_\varphi, \delta_\varphi = 0, \delta_x = \varepsilon. \quad (15)$$

Für die numerische Berechnung haben wir noch eine Vereinbarung über den Wert von  $\varepsilon$  zu treffen. Es entspricht seit 1940 der Gepflogenheit der IUPAC-Kommission für Atomgewichte, Nuklidmassen mit  $\varepsilon = 0,275 \cdot 10^{-3}$  umzurechnen, wenn sie sie in ihre Tabelle der Atomgewichte aufzunehmen wünscht. Somit gilt bereits für fast die Hälfte aller Werte (siehe WICHERS<sup>62</sup>) die Definition (6) mit dem Wert  $\varepsilon = 0,27500 \cdot 10^{-3}$  für die chemische Skala. Für die andere Hälfte der Werte ist wohl hauptsächlich das Atomgewicht des Silbers  $A_g = 107,880$  maßgebend, von dem aber nicht bekannt ist, auf welches „natürliche Gemisch der Sauerstoffisotope“ es sich bezieht. Definiert man „atmosphärischen Sauerstoff“ durch die sehr genauen Messungen von NIER<sup>51</sup>, so erhält man nach Gl. (7)  $\varepsilon = 0,2790 \cdot 10^{-3}$ , gleichgültig, welcher der beiden neuesten Tabellen<sup>9, 33</sup> man die Nuklidmassen von <sup>17</sup>O und <sup>18</sup>O entnimmt. Nun liegen aber nach der schon erwähnten Zusammen-

stellung von HOEKSTRA und KATZ<sup>52</sup> die Werte von  $(\Delta R/R)$  für „atmosphärischen Sauerstoff“ etwa 2% unter dem Mittelwert sämtlicher Messungen an natürlichen Proben. Für diesen Mittelwert erniedrigt sich somit nach Gl. (8) der Wert des Umrechnungsfaktors  $r$  um etwa 5 ppm gegenüber dem von „atmosphärischem Sauerstoff“ und wird somit praktisch gleich dem von der Kommission für Atomgewichte der IUPAC seit langem benutzten Wert. Wir vereinbaren daher für die Zwecke von Tab. 2:  $\varepsilon = 0,27500 \cdot 10^{-3}$ .

Nicht so einfach ist es, darüber eine Vereinbarung zu treffen, welchen der heute bekannten Tabellen von Nuklidmassen man die Werte  $M$  resp.  $\Delta$  (und damit  $f$ ) für die neu zu wählenden Bezugsnuklide entnehmen soll. Wegen der am Ende des zweiten Abschnitts angegebenen Genauigkeit, mit der heute Nuklidmassen gemessen werden, muß die Angabe von  $\delta_\varphi$  auf besser als 0,01 ppm erfolgen, falls man die bisher gemessenen Massen auf die neue Skala umzurechnen wünscht. Nun besteht aber leider heute zwischen den Massenwerten, die nach den beiden wichtigsten physikalischen Methoden (der Methode der massenspektroskopischen Dubletts und der Methode der Kernreaktionsenergien) bestimmt sind, eine mindestens bis zu

| Autor   | Bezugs-nuklid   | $\Delta_v^*$ per def. (mME) | $\delta_\varphi$ (ppm) | $\delta_x$ (ppm)     | Lit. f. $\Delta_\varphi^*$ |
|---|-----------------|-----------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|
| Skalenvorschläge, die durch $\Delta_v^* = 0$ per def. ausgezeichnet sind          |                 |                             |                        |                      |                            |
| phys. Sk.   | <sup>16</sup> O | 0                           | 0                      | + 275,00             | 0 per def.                 |
| v. GROSSE <sup>58</sup>   | <sup>4</sup> He | 0                           | - 967,46<br>- 967,24   | - 692,73<br>- 692,50 | <sup>33</sup><br>9         |
| ÖLANDER, <sup>65</sup>  | <sup>12</sup> C | 0                           | - 317,87<br>- 317,11   | - 42,95<br>- 42,20   | <sup>33</sup><br>9         |
| ÖLANDER <sup>65</sup>   | <sup>18</sup> O | 0                           | - 271,30<br>- 268,86   | + 3,63<br>+ 6,07     | <sup>33</sup><br>9         |
| WICHERS <sup>62</sup>   | <sup>19</sup> F | 0                           | - 233,79<br>- 234,00   | + 41,14<br>+ 40,93   | <sup>33</sup><br>9         |
| Skalenvorschläge, bei denen $\Delta_v^*$ an die chem. bzw. phys. Sk. angepaßt ist |                 |                             |                        |                      |                            |
| chem. Sk.   | <sup>16</sup> O | - 4,39878                   | - 274,92               | 0                    | 0 per def.                 |
| DOLE <sup>24, 59</sup>  | <sup>1</sup> H  | + 7,86784<br>+ 7,86659      | - 274,92<br>- 274,92   | 0<br>0               | <sup>33</sup><br>9         |
| DOLE <sup>59</sup>  | <sup>19</sup> F | + 3,92062<br>+ 3,92462      | - 274,92<br>- 274,92   | 0<br>0               | <sup>33</sup><br>9         |
| BIRGE <sup>66</sup>   | <sup>12</sup> C | + 3,81560<br>+ 3,80650      | 0<br>0                 | + 275,00<br>+ 275,00 | <sup>33</sup><br>9         |
| Skalenvorschläge mit abgerundetem Wert von $\Delta_v^*$                           |                 |                             |                        |                      |                            |
| WICHERS <sup>62</sup>   | <sup>16</sup> O | - 4,40000                   | - 275,00               | - 0,08               | 0 per def.                 |
| BIRGE <sup>66</sup>   | <sup>12</sup> C | + 3,81600                   | + 0,03<br>+ 0,79       | + 275,03<br>+ 275,79 | <sup>33</sup><br>9         |

Tab. 2.

$^{32}\text{S}$  klar ausgeprägte und systematische Diskrepanz (siehe z. B. MATTAUCH und EVERLING<sup>9</sup>), auf die im zweiten Teil dieser Arbeit noch etwas näher eingegangen werden soll und die in der Größenordnung von etwa 1 bis 2 ppm liegt. Für die Zwecke der Tab. 2 wurde daher für jedes neue Bezugsnuklid der für die Berechnung benötigte Wert zwei verschiedenen Tabellen entnommen, von denen die eine<sup>33</sup> nur massenspektroskopische, die andere<sup>9</sup> nur kernphysikalische Daten für die Berechnung der Massen der hier in Betracht kommenden Nuklide benutzt. Mit Ausnahme von  $^{16}\text{O}$  (bei dem man vereinbarungsgemäß übereinstimmt) enthält somit Tab. 2 für jedes Bezugsnuklid zwei Zeilen mit etwas verschiedenen numerischen Werten. In der Spalte für  $\delta_x$  sind zwar auch diese Werte auf besser als 0,01 ppm angegeben, was aber nur durch die obige Vereinbarung über den Wert von  $\varepsilon$  möglich war. Für die Beurteilung der  $\delta_x$ -Werte muß daran erinnert werden, daß, nach dem in Abschnitt 3 Gesagten, die gegenwärtige chemische Skala auf 15 ppm undefiniert ist.

Bei den in Tab. 2 zusammengestellten Skalenvorschlägen sind mit Ausnahme der gegenwärtigen physikalischen Skala und des BIRGESCHEN Vorschlags, der auf Erhaltung dieser Skala abzielt, die Änderungen  $\delta_x$  kleiner, und wenn man von dem alten v. GROSSESCHEN Vorschlag absieht, sogar bedeutend kleiner als die für die Nuklidmassen erforderlich werdenden Änderungen  $\delta_q$ . Diese Vorschläge wurden ja auch von Chemikern gemacht, damit  $\delta_x$  entweder verschwindet oder jedenfalls kleiner ist als die Definitionsbreite von 15 ppm der gegenwärtigen chemischen Skala; auch die beiden Vorschläge  $^{12}\text{C}=12$  und  $^{19}\text{F}=19$  ergeben Werte von  $\delta_x$ , die kaum 3-mal so groß sind wie dieser Betrag. Dagegen sind die Werte von  $\delta_q$  bei allen diesen Skalenvorschlägen sehr viel größer, wobei zu beachten ist, daß es hier auf das Verhältnis von  $\delta_q$  zu der bei physikalischen Messungen heute erreichbaren Genauigkeit der Bestimmung von Nuklidmassen, also etwa zu 0,05 ppm ankommt. Wie aus Gl. (9) ersichtlich ist, würden sich die Massenüberschüsse  $\Delta$  der physikalischen Tabellen beim Übergang zu jeder neuen Skala, die nicht mit der gegenwärtigen physikalischen Skala identisch ist, um Beträge ändern, die von der gleichen Größenordnung sind wie die Massenüberschüsse selbst. Im Falle eines Skalenwechsels würde sich daher für die Physiker statt der Umrechnung bestehender Tabellen eine Neuberechnung der Massen aller bekannten Nuklide (etwa 1000) empfehlen.

Nun muß wohl zugegeben werden, daß die Atomgewichtstabellen der Chemiker (mit ihren kaum 100 Werten) eine weit ältere Tradition und eine viel größere Verbreitung haben. Insbesondere basieren eine Menge sehr genau gemessener physikochemischer Daten

der verschiedensten Substanzen auf dem Mol des Chemikers, das durch die chemische Atomgewichtseinheit definiert ist. Sollten die Chemiker zur gegenwärtigen physikalischen Skala übergehen, so wäre zwar die erforderliche Änderung (275 ppm) im Verhältnis zur erreichbaren Genauigkeit chemischer Atomgewichtsbestimmungen (15 ppm) etwa 300-mal kleiner als dieses Verhältnis im umgekehrten Falle für die Physiker ist; trotzdem würde der Übergang für die Chemiker wegen der sehr viel umfangreicheren Literatur einen viel größeren Arbeitsaufwand erfordern. Andererseits wird man aber den Physikern zugestehen müssen, daß sie sich zu einem Skalenwechsel mit den erforderlichen Änderungen oder Neuberechnungen nur dann entschließen werden, a) wenn ihnen die neue Skala zumindest die gleichen Vorteile bietet, wie die gegenwärtige physikalische Skala und b) wenn die neue Skala darüber hinaus Vorteile für die Bestimmung von Massen, besonders bei schweren Nukliden, verspricht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll auf die unter a) und b) fallenden Punkte noch näher eingegangen werden; hier seien sie nur kurz aufgezählt:

1. Die Skala  $^{16}\text{O}=16$  gehört zu denen, die durch den Massenüberschuß Null für das Bezugsnuklid definiert sind. Eine solche Skalendefinition ist klar und einfach und von den zur Zeit des Skalenwechsels gerade vorliegenden Meßergebnissen (mit ihren Diskrepanzen) unabhängig; sie vereinfacht außerdem, wie schon angedeutet, viele Berechnungen und Formeln. Nach Ansicht des Verf. sollte die Definition einer für Physik und Chemie gemeinsamen Einheit, die schließlich am Anfang aller Lehrbücher erscheint, im Hinblick auf die Zukunft vorgenommen werden; deshalb sollten die genannten Gesichtspunkte nicht außer Acht gelassen werden. Dadurch wird die Auswahl auf die Skalenvorschläge im obersten Teil von Tab. 2 beschränkt.

2. Als Bezugsnuklid hat  $^{16}\text{O}$  den Vorteil, daß die Nukleonenzahl doppelt so groß ist wie die Ordnungszahl. Wie noch zu zeigen sein wird, bietet ein Bezugsnuklid dieses Typus die ausgedehntesten Möglichkeiten für Vergleiche zwischen Massenwerten, die nach verschiedenen physikalischen Methoden bestimmt worden sind. Für die gegenseitige Kontrollierung der Methoden und besonders für die Aufklärung der erwähnten Diskrepanzen wird der Physiker daher nicht auf die Bedingung  $A^*=2Z^*$  für das Bezugsnuklid verzichten wollen. Unter den in Tab. 2 aufgeführten neuen Bezugsnukliden erfüllt nur  $^{12}\text{C}$  diese Bedingung, was zusammen mit Punkt 1. zu der Skala  $^{12}\text{C}=12$  führt.

3. In Verschärfung einer schon von WICHERS<sup>62</sup> genannten Bedingung soll es das neu zu wählende Bezugsnuklid gestatten, möglichst direkte Massenvergleiche mit möglichst vielen anderen Nukliden vorzunehmen.

Wie schon z. Tl. ausgeführt<sup>31</sup>, sind in dieser Beziehung die Kohlenstoffisotope einzigartig, unter denen schon wegen Punkt 2. nur  $^{12}\text{C}$  in Betracht kommt. In dieser Hinsicht ist  $^{12}\text{C}$  auch dem gegenwärtigen Bezugsnuklid  $^{16}\text{O}$  weitaus überlegen, was wieder mit Punkt 1. für den Skalenvorschlag  $^{12}\text{C} = 12$  spricht.

4. Auf der Skala  $^{16}\text{O} = 16$  ist die ASTONsche Ganzzahligkeitsregel sehr gut erfüllt. Von jeder neuen Skala wird man dasselbe verlangen müssen, da sonst die Bestimmung der Nukleonenzahl sehr erschwert<sup>7</sup> und überhaupt die Darstellung der Massen nach Gl. (1) mit  $f \ll 1$  hinfällig würde. Diese Bedingung ist zwar von allen Skalenvorschlägen der Tab. 2 hinreichend gut erfüllt; doch schließt sie Skalenvorschläge wie z. B.  $^1\text{H} = 1$  vollkommen aus. Letztere Einheit wird auch heute noch von manchen Wissenschaftlern irgendwie als „natürliche Masseneinheit“ empfunden.

Wenn sich somit der Verf. für den Übergang zur Massenskala  $^{12}\text{C} = 12$  ausspricht, so tut er dies, weil diese Skala für die Berechnung einer künftigen Tabelle der Nuklidmassen nicht nur die gleichen Vorteile besitzt wie  $^{16}\text{O} = 16$ , sondern weil sie darüber hinaus besonders für den Bereich schwerer Massen große Vorteile verspricht. Jedoch kann der Verf. auf Grund eigener Erfahrungen nur beanspruchen, etwas über die Messung und Berechnung von Nuklidmassen aussagen zu dürfen. Ein Skalenwechsel beeinflusst aber auch andere weite Gebiete der Physik und Chemie; z. B. sind für die Messung und Berechnung der sogenannten atomaren Konstanten die skalenabhängigen molaren Konstanten praktisch unerlässlich. Es wäre daher sehr erwünscht, wenn möglichst viele Physiker und Chemiker ihre Stellungnahme zu einem eventuellen Skalenwechsel veröffentlichen würden.

## II. TEIL

### 6. Die Beobachtungsdaten $Q$

Mit  $Q$  bezeichnen wir jedes in Masseneinheiten (am bequemsten in mME) angegebene Ergebnis einer Messung, das zur Berechnung von Nuklidmassen herangezogen werden kann. Im einfachsten Falle handelt es sich um die Messung der Massendifferenz zweier isobarer Nuklide. Da nach Gl. (1) die den beiden Nukliden gemeinsame Nukleonenzahl herausfällt, ist durch  $Q$  somit die Differenz der Massenüberschüsse der beiden Nuklide gegeben. Wie noch zu zeigen sein wird, läßt sich das Meßergebnis bei fast allen physikalischen Methoden, die Beiträge zur Bestimmung der Nuklid-

massen liefern, in der Form einer solchen Massendifferenz  $Q$  angeben; doch bezieht sie sich im allgemeinen nicht auf zwei einzelne Nuklide, sondern auf zwei Gruppen von Nukliden, die so beschaffen sind, daß die Summe  $A$  der Nukleonenzahlen der einen Gruppe gleich der der zweiten ist. Versieht man also jedes Nuklid mit einem Koeffizienten  $\alpha$ , der angibt, wie oft das Nuklid in einer Gruppe zu zählen ist und der positiv oder negativ ist, je nachdem ob das Nuklid zur ersten oder zur zweiten Gruppe gehört, so unterliegt jeder Meßwert  $Q$  der einschränkenden Bedingung

$$\sum_{k=1}^n \alpha_k A_k = 0; \quad (16)$$

dabei bedeutet  $n$  die Anzahl der Nuklide, die am Zustandekommen des Meßergebnisses  $Q$  beteiligt sind. Die Koeffizienten  $\alpha$  sind, wie wir noch zeigen werden, kleine ganze Zahlen oder Brüche von der Form  $p/q$ , wo  $p$  und  $q$  ganze Zahlen sind. Jeder  $Q$ -Wert stellt somit, da sich die Nukleonenzahlen wegheben, eine Aussage über die Massenüberschüsse dar, die die Form hat

$$Q = \sum_{k=1}^n \alpha_k \Delta_k, \quad (17)$$

das heißt, jeder  $Q$ -Wert ist eine Linearkombination der zu berechnenden  $\Delta$ -Werte, die der einschränkenden Bedingung (16) unterliegt. Zur Berechnung der ebenso wichtigen Massendefekte  $B$  schreiben wir Gl. (17) mit Hilfe von Gl. (2) und (16) in der Form

$$Q = -({}^1n - {}^1\text{H}) \sum_{k=1}^n \alpha_k Z_k - \sum_{k=1}^n \alpha_k B_k. \quad (18)$$

Eine ausgezeichnete Beschreibung aller physikalischen Methoden, die auf die Bestimmung von Nuklidmassen abzielen, wurde kürzlich von DUCKWORTH<sup>67</sup> gegeben; desgleichen berichten darüber eine Reihe von Vorträgen eines eben erschienenen Symposiumberichtes<sup>68</sup>. Hier beschränken wir uns auf eine Klassifizierung der  $Q$ -Werte, die durch die jeweils verwendete Methode und die ihr zugrunde liegenden elementaren Voraussetzungen gegeben ist und aus der der Beitrag ersichtlich werden wird, den jede Methode für sich zur Kenntnis der Massenüberschüsse  $\Delta$  bzw. der Massendefekte  $B$  liefert.

#### a) Massenspektroskopische Dublettwerte $Q^{(m)}$

Bei der massenspektroskopischen Methode werden Strahlen geladener Atome oder Moleküle (Ionen) in

<sup>67</sup> H. E. DUCKWORTH, Masses of Atoms of  $A > 40$ , Progr. Nucl. Phys. 6, 138 [1957], Pergamon Press, London, New York, Paris.

<sup>68</sup> „Nuclear Masses and their Determination“, Proceedings of the Conference held in the „Max Planck Institut für Chemie“, Mainz, 10–12 July 1956, ed. by H. HINTENBERGER, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles 1957.

elektrischen und magnetischen Feldern entsprechend ihrem Verhältnis  $M/qe$  ( $q$ =Ladungszustand des Ions) analysiert. Seit 1935 beschränkt man sich bei Präzisionsmessungen auf die von ASTON<sup>57</sup> eingeführte Dublett-methode. Ein Dublett ist dadurch charakterisiert, daß jeder Partner durch Ionen gebildet wird, die der einschränkenden Bedingung unterliegen, daß für jeden der beiden Partner die gesamte Nukleonenzahl  $A$  geteilt durch die Ladungszahl  $q$  den gleichen Wert hat. Kommt ein Nuklid  $p$ -mal im  $q$ -fach geladenen Molekül vor und multiplizieren wir seine Masse  $M$  mit dem Koeffizienten  $\varkappa = p/q$ , dann kann man auch sagen, daß ein Dublett durch die einschränkende Bedingung (16) definiert ist, wobei nur zu beachten ist, daß die Koeffizienten beim schwereren Partner positiv und beim leichteren negativ zu zählen sind.

Das unmittelbare Ergebnis jeder Dublettmessung ist, wie ASTON oft betonte, die Differenz der Packungsanteile der beiden Dublettpartner, d. i. in unserer Schreibweise der Wert  $qQ^{(m)}/A$ . In allen ASTONschen Arbeiten wird daher konsequent zuerst dieser Wert angegeben; doch hat es sich seit langem eingebürgert, ASTONS „*difference of packing fractions*“ mit dem für beide Partner gemeinsamen Wert von  $A/q$  zu multiplizieren und als Massendifferenz  $Q^{(m)}$  allein aufzuführen. Letztere stellt die durch Gl. (17) ausgedrückte Linearkombination der Massenüberschüsse dar. Aus den Beispielen im oberen Drittel von Tab. 3 sieht man, wie aus der Angabe des

gemessenen Dubletts die Koeffizienten  $\varkappa$  leicht abgelesen werden können.

Der Angabe eines Dublettwertes  $Q^{(m)}$  liegen lediglich die Gesetze der klassischen Elektrodynamik über die Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen und elektromagnetischen Feldern zugrunde. Das Massenäquivalent der Differenz der Ionisationsenergien beider Dublettpartner wird vernachlässigt, da es so klein gegenüber  $Q^{(m)}$  ist, daß es sich der massenspektroskopischen Messung bisher entzieht. Die Methode ist auf solche Nuklide beschränkt, von denen man Ionenstrahlen erzeugen kann, also im wesentlichen auf stabile Nuklide, sowie die wenigen instabilen Nuklide, die in genügender Menge erlangbar sind. Das Neutron entzieht sich demnach prinzipiell der Massenbestimmung durch diese Methode; man kann das auch so ausdrücken, daß der Koeffizient  $\varkappa$  für das Neutron bei  $Q^{(m)}$ -Werten stets den Wert 0 hat. Daher kann auch aus  $Q^{(m)}$ -Werten allein nichts über die Massendefekte  $B$  [siehe Gl. (18)] ausgesagt werden.

b) Massenäquivalente  $Q^{(r)}$  von bei Kernreaktionen und  $\alpha$ -Zerfällen freiwerdenden Energien

Hier handelt es sich um die Bestimmung von Energien, die bei solchen Kernprozessen frei werden, bei denen nicht nur die Gesamtzahl der Nukleonen erhalten bleibt, sondern bei denen auch keine Umwandlung der beiden Nukleonenarten (Neutronen und Protonen) in-

| Dublett  | $Q^{(m)}$ -Wert  | $\sum_k \varkappa_k Z_k$ |
|--|--|--------------------------|
| $(^1\text{H}_2 - ^2\text{D})$  | $2 \cdot \frac{1}{2} \text{H} - \frac{2}{2} \text{D}$  | + 1                      |
| $(^2\text{D}_3 - ^{12}\text{C}^{2+})$  | $3 \cdot \frac{2}{3} \text{D} - \frac{1}{2} \cdot \frac{12}{6} \text{C}$   | 0                        |
| $(^{12}\text{C}_4 \text{ } ^1\text{H}_4 \text{ } ^{16}\text{O}^{2+} - ^{16}\text{O } ^{16}\text{O})$ | $2 \cdot \frac{1}{2} \text{H} + 2 \cdot \frac{12}{6} \text{C} - \frac{1}{2} \cdot \frac{16}{8} \text{O} - \frac{16}{8} \text{O}$                         | + 2                      |
| $(^{12}\text{C}_3 \text{ } ^1\text{H}_3 - ^{195}\text{Pt}^{5+})$                                     | $3 \cdot \frac{1}{3} \text{H} + 3 \cdot \frac{12}{6} \text{C} - \frac{1}{5} \cdot \frac{195}{78} \text{Pt}$  | + $\frac{12}{5}$         |
| $(^{138}\text{Ba}^{3+} - ^{92}\text{Zr}^{2+})$   | $\frac{1}{3} \cdot \frac{138}{36} \text{Ba} - \frac{1}{2} \cdot \frac{92}{40} \text{Zr}$   | - $\frac{3}{4}$          |
| $(^{12}\text{C}_4 \text{ } ^1\text{H}_7 \text{ } ^{16}\text{O}_2 - ^{30}\text{Si } ^{19}\text{F}_3)$ | $7 \cdot \frac{1}{2} \text{H} + 4 \cdot \frac{12}{6} \text{C} + 2 \cdot \frac{16}{8} \text{O} - 3 \cdot \frac{19}{9} \text{F} - \frac{30}{14} \text{Si}$ | + 6                      |
| $(^{204}\text{Pb}^{2+} - ^{102}\text{Pd})$   | $\frac{1}{2} \cdot \frac{204}{82} \text{Pb} - \frac{102}{46} \text{Pd}$  | - 5                      |
| $(^{12}\text{C}_{10} \text{ } ^1\text{H}_7 - ^{127}\text{I})$  | $7 \cdot \frac{1}{2} \text{H} + 10 \cdot \frac{12}{6} \text{C} - \frac{127}{53} \text{I}$  | + 14                     |
| Reaktion oder $\alpha$ -Zerfall  | $Q^{(r)}$ -Wert  |                          |
| $^1\text{H} (n, \gamma) ^2\text{D}$  | $\frac{1}{2} \text{H} + \frac{1}{0} \text{n} - \frac{2}{2} \text{D}$   | 0                        |
| $^6\text{Li} (d, \alpha) ^4\text{He}$  | $\frac{6}{3} \text{Li} + \frac{2}{2} \text{D} - 2 \cdot \frac{4}{2} \text{He}$   | 0                        |
| $^{14}\text{N} (\alpha, p) ^{17}\text{O}$  | $\frac{14}{7} \text{N} + \frac{4}{2} \text{He} - \frac{1}{1} \text{H} - \frac{17}{8} \text{O}$   | 0                        |
| $^{210}\text{Po} (-, \alpha) ^{206}\text{Pb}$  | $\frac{210}{84} \text{Po} - \frac{4}{2} \text{He} - \frac{206}{82} \text{Pb}$  | 0                        |
| $\beta$ -Zerfall   | $Q^{(\beta)}$ -Wert  |                          |
| $^1\text{n} (\beta^-) ^1\text{H}$  | $\frac{1}{0} \text{n} - \frac{1}{1} \text{H}$  | - 1                      |
| $^3\text{T} (\beta^-) ^3\text{He}$   | $\frac{3}{1} \text{T} - \frac{3}{2} \text{He}$   | - 1                      |
| $^{11}\text{C} (\beta^+) ^{11}\text{B}$  | $\frac{11}{6} \text{C} - \frac{11}{5} \text{B}$  | + 1                      |
| $^{15}\text{O} (\beta^+) ^{15}\text{N}$  | $\frac{15}{8} \text{O} - \frac{15}{7} \text{N}$  | + 1                      |

Tab. 3. Beispiele für  $Q^{(m)}$ -,  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werte.

einander stattfindet. Zu diesen Prozessen zählen also neben den sogenannten Kernreaktionen auch die  $\alpha$ -Zerfälle. Durch Methoden, die im Prinzip die gleichen sind wie in der Massenspektroskopie, werden die Impulse der einzelnen am Prozeß beteiligten Teilchen gemessen. Daraus errechnet sich leicht die gesamte beim Einzelprozeß freiwerdende Energie als Differenz der Energien der beiden „Gruppen“ von Atomen, nämlich derjenigen, die vor dem Prozeß vorhanden war und der, die nach Ablauf des Prozesses übrig bleibt. Dabei ist es nur notwendig, den Erhaltungssatz von Energie und Impuls für die sogenannten starken Wechselwirkungen zu postulieren. Die dabei in Betracht kommende Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen läßt sich durch eine dimensionslose Zahl – die SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante  $e^2/\hbar c$  ( $\hbar = h/2\pi$ ,  $h =$  elementares Wirkungsquantum) – charakterisieren; deren Betrag etwa  $1/137$  ist; bei den Wechselwirkungen zwischen den schweren Nukleonen liegt die entsprechende Konstante in der Größenordnung von 1. Dabei spielt es jedoch keine Rolle, daß die theoretische Kenntnis dieser und der noch unten zu erwähnenden schwachen Wechselwirkungen noch nicht ebenso entwickelt ist wie die der Wechselwirkungen der klassischen Elektrodynamik. (Ähnlich liegt der Fall in der Thermodynamik, wo aus der Gültigkeit der beiden Hauptsätze quantitative Aussagen über die verschiedensten Systeme hergeleitet werden können, wobei nur die Materialkonstanten der beteiligten Substanzen, nicht aber die Wechselwirkungen zwischen den Systempartnern explizit bekannt zu sein brauchen.)

Für die Angabe des Massenäquivalentes  $Q^{(r)}$  der totalen beim Prozeß freiwerdenden Energie, die nach Gl. (5) berechnet wird, ist noch der EINSTEINSche Satz von der Äquivalenz von Energie und träger Masse zu benutzen; die beste Bestätigung dieses Satzes wird gerade durch den Vergleich zwischen  $Q^{(m)}$  und  $Q^{(r)}$ -Werten geliefert, wie zuerst von BAINBRIDGE<sup>69</sup> gezeigt wurde.

Die Koeffizienten  $\alpha$  der Darstellung von  $Q^{(r)}$  nach Gl. (17) sind für jedes am Prozeß beteiligte Nuklid einfach gleich 1 zu setzen; das Vorzeichen (+ oder –) richtet sich dabei danach, ob das Nuklid vor oder nach Ablauf des Prozesses auftritt. Die Masse eines am Prozeß beteiligten Photons ist natürlich gleich Null zu setzen. Beispiele der Darstellung von  $Q^{(r)}$ -Werten nach Gl. (17) sind im mittleren Teil von Tab. 3 aufgeführt. Für die Prozesse, bei denen bisher  $Q^{(r)}$ -Werte gemessen wurden, ist  $n \leq 4$ . Die Einschränkung (16) besagt hier nichts anderes, als daß man sich auf Prozesse beschränkt, bei denen die Nukleonenzahl erhalten bleibt. Da aber auch keine Umwandlungen von Nukleonen ineinander stattfinden, unterliegen die  $Q^{(r)}$ -Werte der weiteren Einschränkung

$$\sum_{k=1}^n \alpha_k Z_k = 0. \quad (19)$$

Diese Einschränkung bewirkt es, wie noch zu zeigen sein wird, daß sich bei alleiniger Benutzung von  $Q^{(r)}$ -Werten nur die Massenüberschüsse  $A$  bestimmter Gruppen von Nukliden berechnen lassen, die durch die Wahl des Bezugsnuklids gegeben sind. Jedoch vereinfacht sich Gl. (18) mit Hilfe von (19) zu

$$Q^{(r)} = - \sum_{k=1}^n \alpha_k B_k, \quad (20)$$

und wir werden sehen, daß sich trotz der zwei einschränkenden Bedingungen (16) und (19) die Massendefekte  $B$  aller Nuklide berechnen lassen, die dieser Methode zugänglich sind; und das sind alle stabilen und instabilen Nuklide, die beginnend mit  ${}^1_0\text{n}$  und  ${}^1_1\text{H}$  durch eine ununterbrochene Kette von Kernreaktionen erreichbar sind. Aus  $Q^{(r)}$ -Werten allein kann aber wegen der Einschränkung (19) nichts über die Neutron-Proton-Differenz ( ${}^1_0\text{n} - {}^1_1\text{H}$ ) ausgesagt werden.

### c) Massenäquivalente $Q^{(\beta)}$ von totalen $\beta$ -Zerfallsenergien

An einem  $\beta$ -Zerfall sind nur zwei isobare Nuklide benachbarter Ordnungszahl beteiligt; beim  $\beta^-$ -Zerfall verwandelt sich dabei ein Neutron in ein Proton unter Emission eines Negatrons und eines Neutrinos, während beim  $\beta^+$ -Zerfall umgekehrt Umwandlung eines Protons in ein Neutron stattfindet, wobei ein Positron und ein Neutrino ausgesandt werden. Die Methoden, mit denen die gesamte bei einem  $\beta$ -Zerfall freiwerdende Energie gemessen wird, sind im wesentlichen die gleichen wie oben. Nur hat man jetzt Erhaltung von Energie und Impuls auch für die sogenannten schwachen Wechselwirkungen zu postulieren, d. h. für die Wechselwirkungen zwischen Nukleonen und Leptonen (i. e. Elektronen und Neutrinos). Diese sind um viele Größenordnungen schwächer als die früher erwähnten starken Wechselwirkungen. Die Angabe der totalen  $\beta$ -Energie erfolgt vereinbarungsgemäß in der Weise, daß beim  $\beta^-$ -Zerfall das doppelte Energieäquivalent der Ruhmasse des Elektrons zur freiwerdenden Energie hinzuaddiert wird. Dadurch wird der zur Erschaffung des  $\beta$ -Teilchens notwendigen Energie Rechnung getragen, und zwar in der Weise, daß dann sowohl für  $\beta^+$ - wie für  $\beta^-$ -Zerfall das Massenäquivalent  $Q^{(\beta)}$  gleich der Differenz  $M_1 - M_2 = A_1 - A_2$  der beiden neutralen Atome wird, die als Anfangsprodukt (Index 1) und Endprodukt (Index 2) am  $\beta$ -Zerfall beteiligt sind.

Die Berechnung von  $Q^{(\beta)}$  aus der totalen  $\beta$ -Zerfallsenergie nach Gl. (5) setzt wieder die Gültigkeit des EINSTEINSchen Äquivalenzsatzes voraus. Bei der Angabe von  $Q^{(\beta)}$  wird eine eventuell von Null verschiedene Ruhmasse des Neutrinos, weil auf alle Fälle zu klein, vernachlässigt. Die einschränkende Bedingung (16) drückt hier lediglich aus, daß beim  $\beta$ -Zerfall das Anfangspro-

<sup>69</sup> K. T. BAINBRIDGE, Phys. Rev. **44**, 123 [1933].

dukt ( $\alpha_1 = +1$ ) mit dem Endprodukt ( $\alpha_2 = -1$ ) isobar ist. Beispiele für die Darstellung von  $Q^{(\beta)}$ -Werten nach Gl. (17) finden sich im unteren Drittel von Tab. 3.

Stünden nur Meßwerte  $Q^{(\beta)}$  zur Verfügung, so könnte man demnach nur die Massenüberschüsse solcher Nuklide berechnen, die mit dem Bezugsnuklid isobar sind. Jedoch liefern die  $Q^{(\beta)}$ -Werte einen unmittelbaren Beitrag zur Kenntnis von  $(1n-1H)$ . Denn da es sich um Übergänge zwischen Isobaren benachbarter Ordnungszahl handelt, tritt an Stelle von Gl. (19) die einfache Beziehung

$$Z_1 - Z_2 = \pm 1, \quad (21)$$

wobei das obere Zeichen für  $\beta^+$ -Zerfall, das untere für  $\beta^-$ -Zerfall gilt. Damit ergibt sich aus Gl. (18) sofort

$$Q^{(\beta)} = \mp (1n-1H) - (B_1 - B_2). \quad (22)$$

d) Methode der Mikrowellenspektroskopie

Auch diese Methode trägt zur Kenntnis der Nuklidmassen bei. Durch die Messung der Isotopieverschiebung in reinen Rotationsspektren von Molekülen erhält man in den einfachsten Fällen das Verhältnis der Massen  $M$  zweier isotoper Nuklide. In komplizierteren Fällen ergibt sich das Verhältnis der Massendifferenzen isotoper Nuklide. Diese Verhältnisse lassen sich mit einer Genauigkeit von 10 ppm angeben und aus ihnen allein sind somit nur die Massen solcher Nuklide berechenbar, die mit dem Bezugsnuklid isobar sind. In bezug auf  $M$  ist die Genauigkeit dieser Methode demnach etwa 1 bis 2 Zehnerpotenzen geringer als bei den früher genannten Methoden; doch hat diese Methode schon mehrfach zur Aufklärung von Diskrepanzen beigetragen.

Die Voraussetzungen dieser Methode sind nicht so elementar, wie bei den anderen Methoden, da ihren Ergebnissen die quantenmechanische Berechnung bestimmter Molekülmodelle zugrunde liegt. Die Ergebnisse dieser Methode fallen außerdem aus dem Rahmen der gegenwärtigen Darstellung, da sie sich nicht in die Form von Gl. (17) kleiden lassen.

7. Die Berechnung der Massenüberschüsse  $\Delta$  aus den Beobachtungsdaten  $Q$

Es seien  $n$   $Q$ -Werte  $Q_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) gegeben, in denen insgesamt auch gerade  $n$  Massenüberschüsse  $\Delta_k$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ) vorkommen sollen. An Stelle von

$$\begin{aligned} Q_1^{(m)} &= ({}^1\text{H}_2 - {}^2\text{D}) \\ Q_2^{(m)} &= ({}^2\text{D}_3 - {}^{12}\text{C}^{2+}) \\ Q_3^{(m)} &= ({}^{12}\text{C} {}^1\text{H}_4 - {}^{16}\text{O}) \\ Q_4^{(m)} &= ({}^{12}\text{C} {}^1\text{H}_2 {}^2\text{D} - {}^{16}\text{O}) \end{aligned}$$

Gl. (17) haben wir also das folgende System von  $n$  linearen inhomogenen Gleichungen

$$\sum_k \kappa_{ik}^{(n)} \Delta_k = Q_i \quad (23)$$

für die Berechnung der  $n$  unbekanntnen  $\Delta_k$ . Die quadratische Matrix des Systems ist mit  $\kappa^{(n)}$  eindeutig bezeichnet. (Auch im folgenden werden wir es stets nur mit quadratischen Matrizen zu tun haben.) Die Einschränkung (16) erweitert sich zu dem homogenen Gleichungssystem

$$\sum_k \kappa_{ik}^{(n)} \Delta_k = 0. \quad (24)$$

Daraus folgt, daß die Determinante

$$\det(\kappa^{(n)}) = 0 \quad (25)$$

sein muß, da  $\Delta_k \neq 0$  ist. Das heißt aber, daß die  $Q$ -Werte von Gl. (23) nicht linear unabhängig voneinander sind; mindestens ein  $Q_i$ , z. B.  $Q_n$ , ist als eine Linearkombination der übrigen darstellbar.

*Beispiel.* Zu den Astronschen drei Grunddoublets  $Q_1^{(m)}$ ,  $Q_2^{(m)}$ ,  $Q_3^{(m)}$  (siehe die ersten 3 Zeilen von Tab. 4), die die Massenüberschüsse der 4 Nuklide  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^2\text{D}$ ,  ${}^{12}\text{C}$  und  ${}^{16}\text{O}$  enthalten, kann kein vierter aus den Massenüberschüssen der gleichen Nuklide gebildeter Doublettwert  $Q_4^{(m)}$  (siehe z. B. vierte Zeile von Tab. 4) gefunden werden, der von den ersten drei  $Q^{(m)}$ -Werten linear unabhängig ist. In der in Tab. 4 angegebenen Matrix  $\kappa^{(4)}$  hat man nur die Elemente der ersten Zeile von den entsprechenden Elementen der dritten Zeile abzuziehen, um zu sehen, daß die letzteren dann gleich den Elementen der vierten Zeile werden; das bedeutet aber, daß  $\det(\kappa^{(4)}) = 0$  ist oder daß zwischen den  $Q$ -Werten die lineare Beziehung  $Q_4^{(m)} = Q_3^{(m)} - Q_1^{(m)}$  besteht.

Daher sind die Gln. (23) nicht eindeutig lösbar; mindestens ein  $\Delta_k$ , z. B.  $\Delta_n$ , ist ein willkürlich wählbarer Parameter, durch den die Massenskala festgelegt wird. Es spricht nun kein mathematischer oder physikalischer Grund dagegen, diesen Parameter gleich Null zu setzen; in der Tat geschieht dies bei allen Beispielen dieser Art. Doch wären dann von vornherein Skalenvorschläge mit  $\Delta^* \neq 0$  ausgeschlossen. Wir vereinbaren daher zunächst, daß  $\Delta_n = \Delta^*$  sein soll, wodurch die Massenskala

$$M(A^*, Z^*) = M^*; \quad \Delta^* = M^* - A^*; \quad f^* = \Delta^*/A^* \quad (26)$$

definiert ist. Werden die Glieder der letzten Kolonne der Gln. (23) auf die rechten Seiten gebracht, so entsteht

$$\kappa^{(4)} = \begin{pmatrix} \Delta_1 & \Delta_2 & \Delta_3 & \Delta_4 \\ +2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & +3 & -\frac{1}{2} & 0 \\ +4 & 0 & +1 & -1 \\ +2 & +1 & +1 & -1 \\ {}^1\text{H} & {}^2\text{D} & {}^{12}\text{C} & {}^{16}\text{O} \end{pmatrix} \begin{matrix} \bar{Q}_1^{(m)} \\ Q_2^{(m)} \\ \bar{Q}_3^{(m)} \\ \bar{Q}_4^{(m)} \end{matrix}$$

Tab. 4.



$$\sum_k \kappa_{ik}^{(n-1)} A_k = Q_i - \kappa_{in}^{(n)} \Delta^* \quad (27)$$

mit der quadratischen Matrix  $\kappa^{(n-1)}$ , die aus der früheren Matrix  $\kappa^{(n)}$  durch Streichung der letzten Kolonne und Zeile entsteht. Da jetzt aus den Gl. (24)

$$\sum_k \kappa_{ik}^{(n-1)} A_k = -\kappa_{in}^{(n)} \Delta^* \quad (28)$$

wird und mindestens ein  $\kappa_{in}^{(n)} \neq 0$  sein muß – sonst käme das Bezugsnuklid in den Gln. (23) und (27) gar nicht vor –, ist es nunmehr möglich, daß  $\det(\kappa^{(n-1)}) \neq 0$  ist; dies kann immer dann durch geschickte Auswahl von  $(n-1)$   $Q$ -Werten erreicht werden, wenn letztere keiner weiteren Einschränkung außer der in Gl. (16) angegebenen unterliegen. Mit Hilfe der zu  $\kappa^{(n-1)}$  reziproken Matrix  $\varrho^{(n-1)}$  erhält man zunächst aus den Gln. (28)

$$\sum_k \varrho_{ik}^{(n-1)} \kappa_{kn}^{(n)} = -A_i / \Delta^* \quad (29)$$

Damit ergibt sich die Auflösung der Gln. (27)

$$A_i = \sum_k \varrho_{ik}^{(n-1)} Q_k + \Delta^* A_i / \Delta^* \quad (30)$$

Der erste Term der rechten Seite dieser Gleichung enthält bereits alles, was in bezug auf das  $i$ -te Nuklid aus den Beobachtungsdaten  $Q$  ausgesagt werden kann. Es wäre auch völlig überflüssig, für die Eintragung in eine Nuklidentafel den erkünstelt wirkenden zweiten Term hinzuzufügen. Denn für die Berechnung aller in der Kernphysik interessierenden Größen (Bindungsenergien, Anlagerungsenergien des letzten Nukleons, Massendifferenzen von Isobarenpaaren, Paarungsenergien etc.) gilt ebenfalls die Einschränkung (16), weshalb diese zweiten zu  $A_i$  proportionalen Terme hinterher doch wieder herausfallen würden. Wenn aber  $\Delta^* \neq 0$  gewählt wird, ist der für kernphysikalische Rechnungen allein notwendige erste Term der Gl. (30), der auch bereits alle Meßdaten enthält, nicht gleich dem recht anschaulichen Massenüberschuß  $A_i$ . Da somit die zweiten Terme von Gl. (30) völlig unnötig sind, beseitigen wir die durch sie hervorgerufenen Komplikationen, indem wir an Stelle von Gl. (26) die Massenskala von jetzt ab durch

$$M(A^*, Z^*) = A^*, \quad \Delta^* = 0, \quad f^* = 0 \quad (31)$$

definieren. Es sei durchaus zugegeben, daß das Verarbeiten der zweiten Terme von Gl. (30) keine grund-

sätzlichen Schwierigkeiten bietet. Der Gesichtspunkt, der hier hervorgehoben werden soll, ist aber der, daß der Physiker es nicht liebt, seine Formeln ohne physikalischen Grund zu verunstalten. Für Astron, für den, wie erwähnt, jede Dublettmessung die Bedeutung der Differenz zweier Packungsanteile hatte, war es somit nur natürlich, für sein Bezugsnuklid  $^{16}\text{O}$  den Packungsanteil  $f^* = 0$  zu wählen.

*Numerische Beispiele für  $\varrho^{(n-1)}$ .* Streicht man aus der Matrix von Tab. 4 die letzte Kolonne und Zeile, so erhält man die 3 Astronschen Grunddubletts  $Q_1^{(m)}$ ,  $Q_2^{(m)}$ ,  $Q_3^{(m)}$  zur Berechnung der Massenüberschüsse von  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^{12}\text{C}$  in bezug auf  $^{16}\text{O}$ . Die zugehörige Kehrmatrix von Tab. 5 wurde in dieser Form bereits 1936 angegeben<sup>70</sup> und seither oft verwendet<sup>71</sup>. Die angedeuteten Linearkombinationen der  $Q^{(m)}$ -Werte sind natürlich nur dann gleich den Massenüberschüssen, wenn  $^{16}\text{O} = 16$  gewählt wird.

|   |  |   |
|---|--|---|
| Bezugsnuklid $^{16}\text{O}$  |  | Bezugsnuklid $^{12}\text{C}$  |
| $\varrho^{(3)} = \begin{pmatrix} +\frac{3}{8} & +\frac{1}{8} & +\frac{1}{16} \\ -\frac{1}{4} & +\frac{1}{4} & +\frac{1}{8} \\ -\frac{3}{8} & -\frac{1}{8} & +\frac{3}{8} \end{pmatrix}$ |  | $\varrho^{(3)} = \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} & +\frac{1}{6} & 0 \\ 0 & +\frac{1}{3} & 0 \\ +2 & +\frac{2}{3} & -1 \end{pmatrix}$ |
| $Q_1^{(m)} \quad Q_2^{(m)} \quad Q_3^{(m)}$   |  | $Q_1^{(m)} \quad Q_2^{(m)} \quad Q_3^{(m)}$   |

Tab. 5.

Wird  $^{12}\text{C}$  als Bezugsnuklid gewählt, d. h. vertauscht man die dritte und vierte Kolonne der Matrix von Tab. 4 und streicht wieder die letzte Kolonne und Zeile, so ergibt sich für die Berechnung von  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^{16}\text{O}$  in bezug auf  $^{12}\text{C}$  leicht die in Tab. 5 rechts angeschriebene Kehrmatrix; sie ist einfacher, denn jetzt erhält man hintereinander  $^2\text{D}$  aus der zweiten,  $^1\text{H}$  aus der ersten und  $^{16}\text{O}$  aus der dritten Gl. (27). Wieder sind die angedeuteten Linearkombinationen der  $Q^{(m)}$ -Werte nur auf der Massenskala  $^{12}\text{C} = 12$  gleich den Massenüberschüssen.

Wie in Abschnitt 6 ausgeführt, werden die drei Klassen von Meßwerten  $Q^{(m)}$ ,  $Q^{(r)}$ ,  $Q^{(\beta)}$  mit verschiedenen Methoden und unter verschiedenen Voraussetzungen erhalten; Listen von ihnen werden in der Regel auch in getrennten Berichten gesammelt, und zwar von verschiedenen für das jeweilige Gebiet kompetenten Autoren<sup>72</sup>. Setzt man in die Gln. (27) unterschiedslos Meßwerte aus allen drei Klassen ein, so wird man den nach Gl. (30) daraus berechneten Massenüberschüssen erst dann Vertrauen schenken können, wenn nachgewiesen ist, daß die Meßwerte der drei Klassen miteinander verträglich sind. Wertvoll für diesen Nachweis ist es, bei

<sup>70</sup> J. MATTAUCH, Phys. Rev. **50**, 617 [1936].

<sup>71</sup> Siehe z. B. Anm. <sup>14</sup> S. 9, sowie K. T. BAINBRIDGE, Isotopic Weights of the Fundamental Isotopes, Preliminary Report No. 1, Nuclear Science Series, National Research Council, Washington, D.C. [1948], p. 2; Experimental Nuclear Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1953; vol. I, p. 678.

<sup>72</sup>  $Q^{(m)}$ -Werte: H. E. DUCKWORTH, B. G. HOGG u. E. M. PENNINGTON, Rev. Mod. Phys. **26**, 463 [1954]; H. E. DUCKWORTH, Rev. Mod. Phys. **29**, 767 [1957].  $Q^{(r)}$ -Werte: D. M. VAN PATTTER u. W. WHALING, Rev. Mod. Phys. **26**, 402 [1954]; **29**, 757 [1957]; F. ASARO u. I. PERLMAN, Rev. Mod. Phys. **26**, 456 [1954]; **29**, 831 [1957].  $Q^{(\beta)}$ -Werte: R. W. KING, Rev. Mod. Phys. **26**, 327 [1954]; L. J. LIDOFKY, Rev. Mod. Phys. **29**, 773 [1957].

möglichst vielen Nukliden  $\Delta$ -Werte vergleichen zu können, die auf zwei Arten berechnet wurden, indem man nämlich in den Gln. (27) und (30) ausschließlich entweder  $Q^{(m)}$ -Werte oder  $Q^{(r)}$ -Werte einsetzt. Wie sich das trotz der einschränkenden Bedingung (19), der die  $Q^{(r)}$ -Werte zusätzlich unterliegen, erreichen läßt, soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden. Für die Wahl des Bezugsnuklids wird sich dabei eine Bedingung ergeben, bei deren Einhaltung die Vergleichsmöglichkeiten optimal sind. Eine weitere wichtige Kontrolle ist der Wert der Neutron-Proton-Differenz, der sich einmal mit und das andere Mal ohne Benutzung von  $Q^{(\beta)}$ -Werten bestimmen läßt.

### 8. Berechnung von $\Delta$ und $B$ aus $Q^{(r)}$ -Werten

Da  $Q^{(r)}$ -Werte zusätzlich zu (16) auch der Einschränkung (19) unterliegen, würde man vermuten, daß bei alleiniger Verwendung von  $Q^{(r)}$ -Werten der Rang der Matrix der Gln. (23) auf alle Fälle kleiner als  $(n-1)$  sein müßte und daß diese Gleichungen daher bei der Festlegung nur eines willkürlichen Parameters  $\Delta^*$  keine eindeutige Lösung für die Massenüberschüsse  $\Delta_k$  zulassen würden. Das ist im allgemeinen auch der Fall. Aber es läßt sich leicht zeigen, daß es eindeutige Lösungen für bestimmte Gruppen von Nukliden gibt, die je nach der Wahl des Bezugsnuklids außer diesem eine verschieden große Anzahl (die auch Null sein kann) von bekannten Nukliden enthält. Zusätzlich zu den Gln. (24) erhält man jetzt das ebenfalls homogene System

$$\sum_k \varkappa_{ik}^{(n)} Z_k = 0. \quad (32)$$

Analog zu (28) bilden wir daraus

$$\sum_k \varkappa_{ik}^{(n-1)} Z_k = -\varkappa_{in}^{(n)} Z^n. \quad (33)$$

Multipliziert man Gl. (28) mit  $Z^*$  und Gl. (33) mit  $A^*$ , so ergibt die Differenz das folgende System homogener linearer Gleichungen

$$\sum_k \varkappa_{ik}^{(n-1)} (Z^* A_k - A^* Z_k) = 0. \quad (34)$$

Nur wenn für alle Werte von  $k$  der Klammerausdruck von Gl. (34) verschwindet, ist es jetzt möglich, daß  $\det(\varkappa^{(n-1)}) \neq 0$  ist und daß somit die Gln. (23) nach Festlegung eines einzigen Parameters  $\Delta^*$  eindeutig lösbar sind. Mit anderen Worten: bei alleiniger Verwendung von  $Q^{(r)}$ -Werten lassen sich nur die Massenüberschüsse  $\Delta$  solcher Nuklide berechnen, für die

$$A_k/Z_k = A^*/Z^*. \quad (35)$$

Das heißt aber, daß diese Nuklide in einem  $A$ - $Z$ -Diagramm auf einer Geraden liegen müssen, die durch den Ursprung  $(0, 0)$  und das Bezugsnuklid  $(A^*, Z^*)$

definiert ist. Der Verlauf des Energietales bedingt es — und man überzeugt sich davon leicht an Hand eines entsprechenden Diagramms<sup>73</sup> —, daß die Anzahl der durch alleinige Benutzung von  $Q^{(r)}$ -Werten berechenbaren Massenüberschüsse dann am größten ist, wenn das Bezugsnuklid so gewählt wird, daß

$$A^* = 2 Z^* \quad (36)$$

was z. B. bei  $^{12}\text{C}$  und bei  $^{16}\text{O}$  der Fall ist.

Die Wahl von  $^1\text{n}$  oder  $^1\text{H}$  als Bezugsnuklid würde bedeuten, daß aus  $Q^{(r)}$ -Werten überhaupt keine Massenüberschüsse berechnet werden können, da es Nuklide, deren Kerne aus Polyneutronen oder aus Polyprotonen bestehen, nicht gibt.  $^{19}\text{F}$  als Bezugsnuklid erlaubt nur bei einem stabilen Nuklid einen Vergleich des Massenüberschusses aus  $Q^{(m)}$ -Werten mit dem aus  $Q^{(r)}$ -Werten, nämlich bei  $^{38}\text{Ar}$ . Fällt die Wahl des Bezugsnuklids auf  $^{18}\text{O}$ , so liegen auf der durch Gl. (35) definierten Geraden noch weitere 8 stabile Nuklide (zwischen  $^8\text{Be}$  und  $^{108}\text{Cd}$ ), bei denen ein solcher Vergleich möglich wäre; doch liegen mehr als die Hälfte davon im Gebiet so schwerer Nuklide, daß sie gegenwärtig — und wahrscheinlich noch für längere Zeit — nicht durch eine ununterbrochene, bei  $^1\text{n}$  und  $^1\text{H}$  beginnende Kette von Kernreaktionen erreicht werden können; dies ist aber für die Berechnung ihrer Massenüberschüsse aus den zugehörigen  $Q^{(r)}$ -Werten notwendig. Wählt man aber ein Nuklid vom Typ  $(2Z^*, Z^*)$  zum Bezugsnuklid, so hat man (zwischen  $^2\text{D}$  und  $^{40}\text{Ca}$ ) Vergleichsmöglichkeiten bei 12 verschiedenen stabilen Nukliden; sie liegen im Gebiet der nach beiden Methoden am genauesten bestimmbar Massenüberschüsse, so daß sich mit ihnen am ehesten hoffen läßt, die Ursache für die rätselhaften und noch nicht geklärten Diskrepanzen zu finden.

Für die Berechnung von  $n$  Massendefekten  $B_k$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ) aus  $n$  Werten  $Q_i^{(r)}$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) hat man das zu (23) analoge System von  $n$  linearen inhomogenen Gleichungen

$$\sum_k \varkappa_{ik}^{(n)} B_k = -Q_i^{(r)} \quad (37)$$

zu lösen, das an Stelle von Gl. (20) tritt. Obwohl die  $Q^{(r)}$ -Werte den beiden Einschränkungen (16) und (19) unterliegen, gestattet es doch u. U. eine eindeutige Lösung für die unbekanntenen  $B_k$ , da man diesmal zwei willkürliche Parameter zur Verfügung hat, nämlich die Massendefekte von Neutron und Proton; m. a. W. es läßt sich erreichen, daß der Degenerationsgrad der Matrix  $\varkappa^{(n)}$  der Gln. (37) nicht größer als 2 ist. Um dies einzusehen, ordne man die Gleichungssysteme (24), (32) und (37), die alle die gleiche Matrix  $\varkappa^{(n)}$  besitzen, in der Weise, daß die zu  $^1\text{n}$  bzw.  $^1\text{H}$  gehörigen Kolon-

<sup>73</sup> Siehe z. B. W. H. SULLIVAN, Trilinear Chart of Nuclides, Atomic Energy Commission, USA., January 1957.

nen  $\kappa_{in}^{(n)}$  bzw.  $\kappa_{i,n-1}^{(n)}$  werden; von diesen muß natürlich mindestens je ein Koeffizient von Null verschieden sein, da sonst  ${}^1n$  und  ${}^1H$  in den Gln. (37) gar nicht vorkäme. Sodann bringe man in den Gln. (24) und (32) diese beiden Kolonnen auf die rechten Seiten und streiche gleichzeitig die letzten beiden Gleichungen beider Systeme. Auf diese Weise erhält man die beiden inhomogenen Gleichungssysteme

$$\sum_k \kappa_{ik}^{(n-2)} A_k = -(\kappa_{i,n-1}^{(n)} + \kappa_{in}^{(n)}) \quad (38)$$

und 
$$\sum_k \kappa_{ik}^{(n-2)} Z_k = -\kappa_{i,n-1}^{(n)}.$$

Die hier auftretende Matrix  $\kappa^{(n-2)}$  entstand aus der Matrix  $\kappa^{(n)}$  durch Streichung der beiden letzten Kolonnen und Zeilen und es ist jetzt durchaus möglich, daß für die so gekürzte Matrix  $\det(\kappa^{(n-2)}) \neq 0$  ist. Jedenfalls wird sich das stets durch geschickte Auswahl der  $Q^{(r)}$ -Werte erreichen lassen, da diese keiner weiteren Einschränkung unterliegen. Nach der in Abschn. 2 getroffenen Vereinbarung über den Massendefekt haben die beiden willkürlichen Parameter der Gln. (37) den Wert Null, d. h. es ist

$$B_n \equiv B({}^1n) = 0 \quad \text{und} \quad B_{n-1} \equiv B({}^1H) = 0.$$

Die Lösungen der Gln. (37) lassen sich nunmehr mit Hilfe der zu  $\kappa^{(n-2)}$  reziproken Matrix  $Q^{(n-2)}$  anschreiben:

$$B_i = - \sum_k Q_{ik}^{(n-2)} Q_k^{(r)}. \quad (39)$$

Zum Unterschied von den Massenüberschüssen sind demnach die Massendefekte (Bindungsenergien)  $B$  sämtlicher Nuklide auch bei ausschließlicher Benutzung von  $Q^{(r)}$ -Werten berechenbar.

### 9. Massen aus $Q^{(m)}$ - bzw. aus $Q^{(r)}$ - und $Q^{(\beta)}$ -Werten

Ein geeignet vorgegebener Satz von  $Q^{(r)}$ -Werten ergibt, wie eben gezeigt, nach den Gln. (39) die Massendefekte  $B$  resp. die Bindungsanteile  $b$  der darin vorkommenden Nuklide; um damit nach Gl. (2) resp. (3) die Massenüberschüsse  $\Delta$  resp. die Packungsanteile  $f$  zu berechnen, muß man noch die Werte der mittleren Neutron-Proton-Masse  $\frac{1}{2}({}^1n + {}^1H)$  und der Neutron-Proton-Differenz  $({}^1n - {}^1H)$  kennen. Andererseits kann man aus einem geeignet vorgegebenen Satz von  $Q^{(m)}$ -Werten nach Gl. (30) die Massenüberschüsse  $\Delta$  resp. die Packungsanteile  $f$  der darin vorkommenden Nuklide berechnen, und man benötigt wieder die Werte derselben beiden fundamentalen Größen  $\frac{1}{2}({}^1n + {}^1H)$  und  $({}^1n - {}^1H)$ , um aus Gl. (2) resp. (3) die Massendefekte  $B$  resp. die Bindungsanteile  $b$  zu erhalten. Im allgemeinen lassen sich die beiden Fundamentalgrößen nur aus

einer Kombination von Beobachtungsdaten  $Q$  aus den verschiedenen in Abschn. 6 aufgeführten Klassen berechnen. Im folgenden sollen bei jeder Größe die oberen Indizes  $(m)$ ,  $(r)$ ,  $(\beta)$  bzw.  $(m, r)$ ,  $(r, \beta)$  anzeigen, aus welcher der in Abschn. 6 besprochenen Klassen von Meßwerten  $Q$  bzw. aus welcher Kombination derselben sie hervorgegangen sind. Wir beschränken uns dabei auf die einfachsten und genauesten Kombinationen, um die beiden Fundamentalgrößen zu erhalten und werden sehen, daß die Werte aus verschiedenen Kombinationen charakteristische Diskrepanzen aufweisen.

Die mittlere Neutron-Proton-Masse läßt sich auf der gegenwärtigen Massenskala  ${}^{16}O = 16$  leicht angeben und aus  $Q^{(r)}$ -Werten allein berechnen; denn es ist nach Gl. (3)

$$\frac{1}{2}({}^1n + {}^1H)^{(r)} = b^{*(r)}, \quad (40a)$$

wo unter  $b^*$  der Bindungsanteil  $B^*/A^*$  des Bezugsnuklids  ${}^{16}O$  zu verstehen ist. Zur Berechnung von  $B^*$  nach Gl. (39) ist die Kenntnis der  $Q^{(r)}$ -Werte (von denen keiner identisch verschwinden darf) einer ununterbrochenen Kette von Kernreaktionen notwendig, die mit  ${}^1H(n, \gamma){}^2D$  beginnt und bis zum Bezugsnuklid  ${}^{16}O$  führt. Ununterbrochen heißt dabei, daß zwei aufeinanderfolgende Reaktionen stets ein Nuklid als Anfangs- oder Endprodukt gemeinsam haben.

All dies gilt auch für jede andere Massenskala, die so definiert ist, daß die beiden Bedingungen (31) und (36) erfüllt sind, daher also auch für die Skala  ${}^{12}C = 12$ . Wäre die Bedingung (31) nicht erfüllt, wäre also die Massenskala allgemeiner nach Gl. (26) mit  $f^* \neq 0$  definiert, so wäre der rechten Seite von Gl. (40a) noch dieser Wert von  $f^*$  hinzuzufügen, was wieder eine Komplikation im Sinne von v. GROSSE<sup>58</sup> darstellen würde. Ist die Bedingung (36) nicht erfüllt, d. h. fällt die Wahl des Bezugsnuklids z. B. auf  ${}^{18}O$  oder auf  ${}^{19}F$ , dann läßt sich die mittlere Neutron-Proton-Masse aus  $Q^{(r)}$ -Werten allein nicht berechnen, da der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (3) nicht verschwindet und  $Q^{(r)}$ -Werte allein, wie schon in Abschn. 6 b) erwähnt, keine Aussage über  $({}^1n - {}^1H)$  gestatten.

Die Neutron-Proton-Differenz ist nach Gl. (22) identisch mit dem  $Q^{(\beta)}$ -Wert des einfachsten  $\beta$ -Zerfalls, nämlich dem des Neutrons; denn in diesem Falle ist, wie am Schluß des vorigen Abschnitts hervorgehoben wurde,  $B_1 = B_2 = 0$ . Jedoch ist dies nicht der genaueste Weg zur Bestimmung dieser Größe. Den besten Wert erhält man durch Kombination des sehr genau gemessenen  $Q^{(\beta)}$ -wertes des  $\beta$ -Zerfalls von  ${}^3T$  mit dem ebenfalls gut gemessenen  $Q^{(r)}$ -Wert der Kernreaktion  ${}^3T(p, n){}^3He$ . Letzterer ist, wie man sich leicht überzeugt, identisch mit der Differenz  $(B_2 - B_1)$  von Gl. (22), so daß sich als genauester Wert für die Neutron-Proton-Differenz

$$({}^1n - {}^1H)^{(r, \beta)} = Q^{(\beta)}[{}^3T(\beta^-){}^3He] - Q^{(r)}[{}^3T(p, n){}^3He] \quad (41a)$$

aus einer Kombination eines  $Q^{(r)}$ - und eines  $Q^{(\beta)}$ -Wertes ergibt.

Die beiden Fundamentalgrößen lassen sich aber auch aus  $Q^{(m)}$ -Werten unter Zuhilfenahme eines einzigen geeigneten  $Q^{(r)}$ -Wertes mit mindestens gleicher Genauigkeit bestimmen. Als solcher kann z. B. der sehr genau gemessene  $Q^{(r)}$ -Wert der einfachsten Reaktion, nämlich  ${}^1\text{H}(n, \gamma){}^2\text{D}$  dienen, der identisch ist mit  $B({}^2\text{D})$ , dem Massendefekt des Deuterons. Mit Hilfe des massenspektroskopisch sehr genau gemessenen Packungsanteils  $f^{(m)}({}^2\text{D})$  von Deuterium und des wohl einfachsten  $Q^{(m)}$ -Wertes, nämlich des gut bekannten Dubletts  $({}^1\text{H}_2 - {}^2\text{D})^{(m)}$ , erhält man sofort

$$\frac{1}{2}({}^1\text{n}' + {}^1\text{H})^{(m, r)} = f^{(m)}({}^2\text{D}) + b^{(r)}({}^2\text{D}), \quad (40 \text{ b})$$

wo  $b^{(r)}({}^2\text{D})$  gleich dem halben  $Q^{(r)}$ -Wert der Reaktion  ${}^1\text{H}(n, \gamma){}^2\text{D}$  ist, und

$$({}^1\text{n} - {}^1\text{H})^{(m, r)} = B^{(r)}({}^2\text{D}) - ({}^1\text{H}_2 - {}^2\text{D})^{(m)}. \quad (41 \text{ b})$$

Zur Berechnung der beiden Fundamentalgrößen könnten auch noch andere Kombinationen aus  $Q^{(m)}$ -,  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werten angegeben werden. Doch liefern die Kombinationen (40 a) und (41 a) bzw. (40 b) und (41 b) gegenwärtig die genauesten Werte. Zwischen ihnen besteht aber eine Diskrepanz, wenn man zur numerischen Berechnung die gleichen beiden Tabellen<sup>9, 33</sup> benutzt, die schon in Abschn. 5 zur Berechnung der Werte von Tab. 2 herangezogen worden waren; und zwar ergibt sich auf der Skala  ${}^{16}\text{O}=16$  der Wert von  $\frac{1}{2}({}^1\text{n}' + {}^1\text{H})$  nach Gl. (40 b) um  $(3,2 \pm 1,8) \mu\text{ME}$  größer als nach Gl. (40 a) und der Wert von  $({}^1\text{n} - {}^1\text{H})$  nach Gl. (41 b) um  $(3,7 \pm 1,7) \mu\text{ME}$  größer als nach Gl. (41 a).

Bei den vor zwei bis drei Jahren durchgeführten Berechnungen<sup>8, 9</sup> von Nuklidmassen wurden für die leichten Nuklide bis hinauf zu  ${}^{32}\text{S}$  ausschließlich  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werte benutzt, wobei unter den letzteren  $Q^{(\beta)}[{}^3\text{T}(\beta^-){}^3\text{He}]$  wegen seines großen Gewichtes den Ausschlag gab. Dies geschah, weil  $Q^{(r)}$ -Werte untereinander viel besser übereinstimmten, als dies bei  $Q^{(m)}$ -Werten der Fall war. Den Massenüberschüssen  $A$  und Massendefekten  $B$  dieser Tabellen entsprechen daher die durch die Gln. (40 a) und (41 a) gegebenen Werte der beiden Fundamentalgrößen. An Stelle von  $Q^{(\beta)}$ -Werten hätte man aber ebenso gut auch nur den einen  $Q^{(m)}$ -Wert  $({}^1\text{H}_2 - {}^2\text{D})^{(m)}$  zu den  $Q^{(r)}$ -Werten hinzuziehen können, um die Massenberechnung durchzuführen. Die Neutron-Proton-Differenz wäre dann durch Gl. (41 b) gegeben gewesen. Auf die Massenwerte der Nuklide mit Neutronenüberschuß  $A - 2Z = 0$  hätte das keinen Einfluß gehabt, da das Bezugsnuklid  ${}^{16}\text{O}$  der Bedingung (36) genügt; aber auch bei den anderen Nukliden wäre der Unterschied gering gewesen, da der Absolutwert des Neutronenüberschusses in diesem Gebiet nicht größer als 3 wird. Viel beunruhigender ist die Diskrepanz

bei der mittleren Neutron-Proton-Masse, da diese in Gl. (2) mit der Nukleonenzahl  $A$  multipliziert ist.

In der Zwischenzeit wurden aber von der Minnesota-Gruppe<sup>22</sup>, wie schon eingangs erwähnt, eine große Zahl sehr genauer  $Q^{(m)}$ -Werte gemessen, die z. Tl. von anderen Autoren mit anderen massenspektroskopischen Methoden bestätigt wurden, so daß sie großes Vertrauen verdienen. Bei der Aufstellung einer zukünftigen Massentabelle wird man also keinesfalls auf dieses wertvolle Beobachtungsmaterial verzichten wollen. Nun differieren aber auf der Skala  ${}^{16}\text{O}=16$  die Massenüberschüsse bzw. die Packungsanteile  $f^{(m)}$  der Minnesotatabelle<sup>33</sup> in systematischer Weise von den korrespondierenden Werten  $f^{(r, \beta)}$  der letzten Tabelle<sup>9</sup> aus  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werten. Man wird daher Massenwerten, die aus allen drei Klassen von Beobachtungsdaten  $Q$  durch Ausgleich ermittelt wurden, erst dann volles Vertrauen schenken können, wenn die Fehlmessungen, die zu diesen Diskrepanzen führen, aufgefunden und ausgemerzt worden sind; erst dann kann man hoffen, einen in sich übereinstimmenden Satz von Meßwerten  $Q$  für die Ausgleichsrechnung zur Verfügung zu haben. Es erweist sich dafür als sehr lehrreich, zu untersuchen, wie die Diskrepanzen  $f^{(m)} - f^{(r, \beta)}$  bei der Verwendung zweier verschiedener Bezugsnuklide aussehen, da dann  $b^*$  zwei verschiedene Werte haben wird, was nach Gl. (40 a) zwei etwas verschiedene Werte der mittleren Neutron-Proton-Masse liefert.

In Abb. 1 sind die Differenzen  $f_q^{(m)} - f_q^{(r, \beta)}$  eingetragen, um die sich die auf der gegenwärtigen physikalischen Skala  ${}^{16}\text{O}=16$  gemessenen Packungsanteile  $f_q^{(m)}$  der Minnesotatabelle<sup>33</sup>, soweit sie nur aus  $Q^{(m)}$ -Werten bestimmt wurden, von den entsprechenden Packungsanteilen  $f_q^{(r, \beta)}$  der letzten Tabelle<sup>9</sup> unterscheiden, zu deren Berechnung nur  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werte herangezogen worden waren. Für jedes  $\beta$ -stabile Nuklid von  ${}^1\text{H}$  bis  ${}^{32}\text{S}$  stellen die zugehörigen Ecken der schraffierten und um die Nullachse symmetrischen Fläche die ausgeglichenen Fehler von  $f_q^{(r, \beta)}$  dar. Die Werte von  $f_q^{(r, \beta)}$  kann man sich dabei entlang der Nullachse angeordnet denken. Um die schraffierte Fehlerfläche besser zu verstehen, beginne man beim Bezugsnuklid  ${}^{16}\text{O}$ , wo der Fehler definitionsgemäß gleich Null ist. Mit fallendem  $A$  steigt der Fehler des Packungsanteils  $f_q^{(r, \beta)}$  etwa proportional an, um bei  ${}^1\text{H}$  den Wert  $\pm 1,8 \mu\text{ME}$  zu erreichen. Das schraffierte Gebiet ist aber hier stark profiliert; es fallen besonders die Einschnürungen bei  ${}^2\text{D}$ ,  ${}^4\text{He}$  und  ${}^8\text{Be}$  auf. Die Massenüberschüsse der ersten beiden Nuklide sind durch zahlreiche genau gemessene  $Q^{(r)}$ -Werte von  $(d, \alpha)$  Reaktionen sehr gut bekannt. Aber auch zu  ${}^8\text{Be}$  führen einige Reaktionen, deren  $Q^{(r)}$ -Werte mit hoher Präzision gemessen wurden, und es ist vor allem mit  ${}^4\text{He}$  durch seinen sehr gut bekannten Zerfall in zwei  $\alpha$ -Teilchen verbunden. Für Nuklide mit  $A > 16$  bis  ${}^{32}\text{S}$  (auch hier

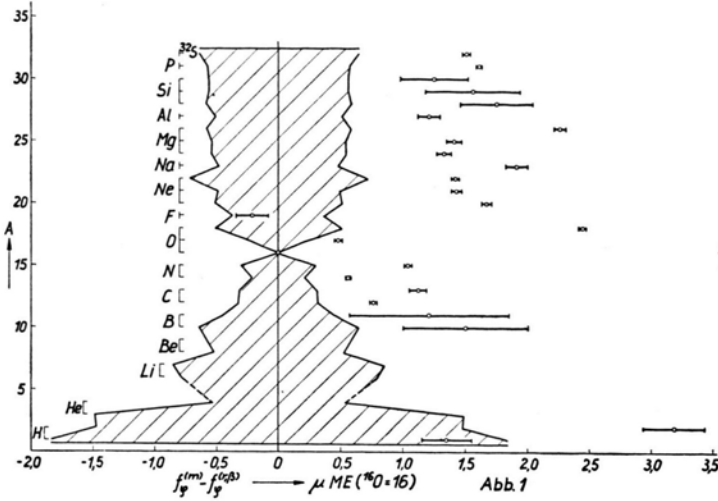


Abb. 1

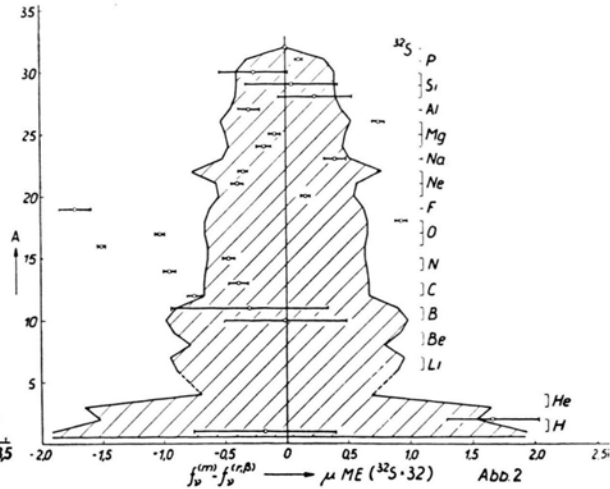


Abb. 2

könnte man die Profilierung näher begründen) erreicht der ausgeglichene Fehler von  $f_q^{(r, \beta)}$  bald einen praktisch konstanten Wert, d. h. der hier allmählich wachsende Fehler der  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Messungen wird durch den Faktor  $1/A$  ungefähr kompensiert.

Bei allen Nukliden, bei denen sich die Tabelle <sup>33</sup> der Minnesotagruppe ausschließlich auf eigene  $Q^{(m)}$ -Werte <sup>22</sup> stützt, wurden die Unterschiede ihrer Werte  $f_q^{(m)}$  gegenüber den entsprechenden Werten  $f_q^{(r, \beta)}$  durch kleine Kreise markiert. Die zugehörigen abgegrenzten Strecken entsprechen den in der Tabelle <sup>33</sup> der Minnesotagruppe angegebenen wahrscheinlichen Fehlern ihrer Messungen.

Obwohl die Diskrepanzen  $f_q^{(m)} - f_q^{(r, \beta)}$  nicht groß sind, liegen sie doch merklich außerhalb der angegebenen Fehler und sind vor allem beunruhigend systematisch: nimmt man die unmittelbare Nachbarschaft des Bezugsnuklids <sup>16</sup>O aus, so sind alle auf der Skala <sup>16</sup>O = 16 gemessenen Werte  $f_q^{(m)}$  größer als die entsprechenden Werte  $f_q^{(r, \beta)}$ , und zwar gruppieren sich die Diskrepanzen etwa um den Wert  $1,5 \mu\text{ME}$ . Das bedeutet aber, daß die Beträge, um die sich die Massenüberschüsse der beiden Tabellen <sup>9, 33</sup> unterscheiden, proportional mit  $A$  anwachsen.

Ein ganz anderes Bild bietet aber die zu Abb. 1 analoge Abb. 2. Für diese wurden sämtliche Packungsanteile  $f$  nach Gl. (9) auf die neue Massenskala <sup>32</sup>S = 32 umgerechnet. Diese Skala wurde aus zwei Gründen gewählt. 1. <sup>32</sup>S ist direkt mit <sup>16</sup>O durch das Dublett (<sup>16</sup>O<sub>2</sub> - <sup>32</sup>S)<sup>(m)</sup> verbunden und die massenspektroskopischen Messungen verschiedener Autoren ergeben dafür übereinstimmende Werte. 2. <sup>32</sup>S tritt sonst in keinem anderen von der Minnesotagruppe in diesem Gebiet gemessenen  $Q^{(m)}$ -Wert auf (eine unbedeutende Ausnahme bildet das zur <sup>10</sup>B-Masse führende Dublett), so daß die Fehler ihrer Tabelle <sup>33</sup> mit Hilfe des einfachen Fehler-

fortpflanzungsgesetzes ohne Kenntnis der Korrelationsmatrix auf die neue Skala umgerechnet werden konnten. Für die Berechnung der Fehler von  $f_v^{(r, \beta)}$  (siehe das schraffierte Gebiet von Abb. 2) mußte natürlich die bereits publizierte Korrelationsmatrix des Ausgleichs <sup>9</sup> benutzt werden. Jetzt hat der Fehler vereinbarungsgemäß bei <sup>32</sup>S den Wert Null.

Die Differenzen  $f_v^{(m)} - f_v^{(r, \beta)}$  auf der Skala <sup>32</sup>S = 32 sind im allgemeinen mit den angegebenen Fehlern durchaus verträglich. Dort wo sie besonders groß sind, nämlich bei <sup>16</sup>O und bei <sup>19</sup>F, haben sie im Gegensatz zu früher negative Werte; d. h. die massenspektroskopisch bestimmten Massenüberschüsse dieser Nuklide sind um das  $A$ -fache dieser Differenz kleiner als sie sich aus  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werten berechnen. Das läßt sich aber am einfachsten dadurch erklären, daß bei der von <sup>1</sup>H(n,  $\gamma$ )<sup>2</sup>D bis <sup>32</sup>S führenden Reaktionskette zwei  $Q^{(r)}$ -Werte im Gebiet von <sup>16</sup>O und <sup>19</sup>F fehlerhaft gemessen wurden, und zwar gerade so, daß durch diese Fehlmessungen die Diskrepanzen bei den meisten übrigen Nukliden aufgehoben wurden. In einer späteren Arbeit soll darauf näher eingegangen werden.

### 10. Die Wahl des Bezugsnuklids

Für die Suche nach dem besten Bezugsnuklid sollte der Grund entscheidend sein, daß sich über den ganzen Massenbereich von  $A=1$  bis  $A \geq 240$  möglichst viele Nuklide direkt mit ihm vergleichen lassen. Mit anderen Worten: möglichst viele Nuklide sollen sich mit dem Bezugsnuklid jeweils durch einen einzigen Meßwert  $Q$  verbinden lassen, in dem kein anderes Nuklid vorkommt, d. h. in Gl. (17) sollen nur  $n=2$  Koeffizienten  $\alpha$  von Null verschieden sein. Für diese Nuklide reduziert sich nämlich das System der Gln. (27) jeweils

auf eine einzige Gleichung und für die Berechnung der Massenüberschüsse  $\Delta$  dieser Nuklide nach Gl. (30) wird jeweils nur dieser eine Meßwert  $Q$  benötigt. Die  $\Delta$ -Werte dieser Nuklide lassen sich daher am genauesten angeben, da ihre Fehler jeweils nur durch den Fehler dieses einen  $Q$ -Wertes bestimmt sind.

Diese Forderung läßt sich nur mit  $Q^{(m)}$ -Werten erfüllen, da sich nur mit diesen zwei Nuklide, die sich in der Massenzahl  $A$  stark unterscheiden, verbinden lassen.  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werte führen von einem bestimmten Nuklid immer nur zu Nukliden mit nahe benachbarter Massenzahl; die ersteren enthalten außerdem noch die Massen der Geschoßteilchen, so daß bei ihnen  $n=3$  oder  $n=4$  ist.

a) Für die massenspektroskopische Dublettmethode hat aber das Nuklid  $^{12}\text{C}$  eine einzigartige Stellung. Schon daß seine Massenzahl 12 durch 2, 3 und 4 teilbar ist, so daß seine doppelt, dreifach und vierfach geladenen Ionen bei ganzen Massenzahlen auftreten, ist von Vorteil; denn  $^{12}\text{C}^{2+}$ ,  $^{12}\text{C}^{3+}$  bzw.  $^{12}\text{C}^{4+}$  können als Dublettpartner für Nuklide dienen, die die Massenzahlen 6 ( $^6\text{Li}$  oder  $^2\text{D}_3$ ), 4 ( $^4\text{He}$  oder  $^2\text{D}_2$ ) bzw. 3 ( $^3\text{He}$  oder  $^3\text{T}$  oder  $^1\text{H}_3$ ) haben. Mit Ausnahme von  $^1\text{n}$  ließen sich also die Massen sämtlicher in den  $Q^{(r)}$ -Werten immer wieder auftretenden Geschoßteilchen direkt in bezug auf  $^{12}\text{C}$  messen.

Noch viel wichtiger ist es aber, daß neben Kohlenstoff kein anderes Element gefunden werden kann, von dem Molekülionen mit so vielen Atomen einer einzigen Art (bis zu 10 und mehr) erzeugt werden können. Deshalb lassen sich viel mehr Massen, besonders von schweren Nukliden, durch Dublettmessungen direkt mit  $^{12}\text{C}$  vergleichen als mit jedem anderen Nuklid. In Tab. 6 sind alle Nuklide aufgeführt, die in der Form einfach, doppelt oder dreifach geladener Ionen Dublettpartner von  $^{12}\text{C}_n$  Molekülionen bilden können. Bezeichnet  $Q^{(m)}$  die Massendifferenz eines beliebigen solchen Dubletts und ist außerdem die Masseneinheit so definiert, daß der Massenüberschuß  $\Delta^*$  des Bezugsnuklids  $^{12}\text{C}$  verschwindet, d. h. ist die Massenskala durch  $^{12}\text{C}=12$  festgelegt, dann ist der Massenüberschuß des Dublettpartners von  $^{12}\text{C}_n$  nach Gl. (30) und (31) einfach durch  $\varrho Q^{(m)}$  gegeben, wo je nach dem Ladungszustand des Dublettpartners  $\varrho = -1, -2$  oder  $-3$  ist. DUCKWORTH<sup>67, 68</sup> hat wiederholt auf die Notwendigkeit hingewiesen, sich über geeignete Nuklide zu einigen, die einigermaßen gleichmäßig über den ganzen Bereich der vorkommenden Nukleonenzahlen  $A$  verteilt sein sollen, so daß ihre Massen als sekundäre Standards für die Aufstellung einer Massentabelle dienen können. Es wäre die Aufgabe der verschiedenen Laboratorien, die sich mit massenspektroskopischen Präzisionsmessungen beschäftigen, der Massenbestimmung dieser Nuklide ihre besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Solche Fixpunkte wären besonders für die Berechnung

von Massenüberschüssen aus  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werten von großem Nutzen, da mit ihrer Hilfe bei der Aufstellung einer künftigen Massentabelle das umfangreiche Material an Kernumwandlungsdaten in verlässlicher Weise mitverwendet werden könnte; und nur mit Hilfe von  $Q^{(r)}$ - und  $Q^{(\beta)}$ -Werten lassen sich, wie schon erwähnt, die Massenüberschüsse der meisten instabilen Nuklide bestimmen. Wird  $^{12}\text{C}$  zum primären Bezugsnuklid gewählt, dann liefern die Dublettpartner von  $^{12}\text{C}_n$  in ganz natürlicher Weise eine Folge der von DUCKWORTH<sup>67, 68</sup> geforderten sekundären Standards, von denen jeder einzelne in direkter Weise auf den primären Standard bezogen ist. Um aus Tab. 6 die für diesen Zweck geeigneten Nuklide auswählen zu können, sind bei jedem auch die prozentuellen Häufigkeiten nach dem Bericht von BAINBRIDGE und NIER<sup>32</sup> angegeben, mit denen sie in natürlichen Proben der zugehörigen Elemente vorkommen.

Als Bezugsnuklid besitzt aber  $^{12}\text{C}$  noch einen weiteren unschätzbaren Vorteil, weil nämlich Kohlenstoff weit mehr Hydride bildet als irgend ein anderes Element. Mit den einfach geladenen Ionen von  $^{12}\text{C}_n\text{H}_m$ -Bruchstücken, wo unter H entweder  $^1\text{H}$  oder  $^2\text{D}$  verstanden werden soll, kann man leicht für fast jede Massenzahl bis hinauf zu  $A \approx 140$  eine Bezugslinie für Dubletts erzeugen. Als Partner können sowohl die einfach geladenen Nuklide dieses Massengebietes als auch doppelt und mehrfach geladene Nuklide bis zu den schwersten Massen hinauf verwendet werden. Bei der Berechnung der Massenunterschiede dieser Nuklide tritt in den entsprechenden Gln. (30) jeweils neben dem gegenüber  $^{12}\text{C}_n\text{H}_m$  ausgemessenen Dublett nur noch ein weiterer  $Q^{(m)}$ -Wert auf, nämlich der, der den Massenüberschuß von  $^1\text{H}$  resp.  $^2\text{D}$  in bezug auf  $^{12}\text{C}$  bestimmt; als solcher kann der  $Q^{(m)}$ -Wert ( $^1\text{H}_3 - ^{12}\text{C}^{4+}$ ) oder ( $^{12}\text{C}_5^1\text{H}_{12} - ^{12}\text{C}_6$ ) resp. ( $^2\text{D}_3 - ^{12}\text{C}^{2+}$ ) oder ( $^{12}\text{C}_2^2\text{D}_6 - ^{12}\text{C}_3$ ) dienen. Der Fehler des Massenüberschusses eines in bezug auf  $^{12}\text{C}_n\text{H}_m$  ausgemessenen Nuklids ist also durch die Fehler von nur zwei Dublettmessungen bestimmt. Dazu ist zu bemerken, daß auf der gegenwärtigen physikalischen Skala die beiden Nuklide  $^1\text{H}$  und  $^2\text{D}$  nicht die gleiche wichtige Rolle spielen wie  $^{12}\text{C}$ . Bei Dublettmessungen in bezug auf  $^{12}\text{C}_n\text{H}_m$ -Linien braucht man die Masse von  $^1\text{H}$  resp.  $^2\text{D}$  nur mit einer relativen Genauigkeit zu kennen, die im Verhältnis  $m$  resp.  $2m$  zu  $12n$  geringer ist als die Genauigkeit, mit der die  $^{12}\text{C}$ -Masse bekannt sein muß; im schlimmsten Falle (wenn nämlich  $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$  resp.  $^{12}\text{C}^2\text{D}_4$  die Bezugslinie bildet) braucht die Masse von  $^1\text{H}$  resp.  $^2\text{D}$  nur mit  $1/3$  resp.  $2/3$  der Genauigkeit der  $^{12}\text{C}$ -Masse bekannt zu sein, damit ihr Beitrag zum Gesamtfehler nicht den durch  $^{12}\text{C}$  verursachten übersteigt.

Bei Verwendung der Hydride des natürlichen Kohlenstoffs könnten allerdings die durch das seltene Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$  verursachten Begleitlinien stören, da das

| $n$ | einfach gel. Ionen          |                             | doppelt gel. Ionen          |                             | dreifach gel. Ionen         |                             |
|-----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1   |                             |                             | $^{24}\text{Mg}$<br>78,60%  |                             | $^{36}\text{S}$<br>0,016%   | $^{36}\text{A}$<br>0,337%   |
| 2   | $^{24}\text{Mg}$<br>78,60%  |                             | $^{48}\text{Ti}$<br>73,45%  |                             | $^{72}\text{Ge}$<br>27,37%  |                             |
| 3   | $^{36}\text{S}$<br>0,016%   | $^{36}\text{A}$<br>0,337%   | $^{72}\text{Ge}$<br>27,37%  |                             | $^{108}\text{Pd}$<br>26,8%  | $^{108}\text{Cd}$<br>0,875% |
| 4   | $^{48}\text{Ti}$<br>73,45%  |                             | $^{96}\text{Mo}$<br>16,50%  | $^{96}\text{Ru}$<br>5,68%   | $^{144}\text{Nd}$<br>23,87% | $^{144}\text{Sm}$<br>3,16%  |
| 5   | $^{60}\text{Ni}$<br>26,16%  |                             | $^{120}\text{Sn}$<br>32,97% | $^{120}\text{Te}$<br>0,089% | $^{180}\text{Hf}$<br>35,44% | $^{180}\text{W}$<br>0,135%  |
| 6   | $^{72}\text{Ge}$<br>27,37%  |                             | $^{144}\text{Nd}$<br>23,87% | $^{144}\text{Sm}$<br>3,16%  |                             |                             |
| 7   | $^{84}\text{Kr}$<br>56,90%  | $^{84}\text{Sr}$<br>0,55%   | $^{168}\text{Er}$<br>27,07% | $^{168}\text{Yb}$<br>0,140% |                             |                             |
| 8   | $^{96}\text{Mo}$<br>16,50%  | $^{96}\text{Ru}$<br>5,68%   | $^{192}\text{Os}$<br>41,0%  | $^{192}\text{Pt}$<br>0,78%  |                             |                             |
| 9   | $^{108}\text{Pd}$<br>26,8%  | $^{108}\text{Cd}$<br>0,875% |                             |                             |                             |                             |
| 10  | $^{120}\text{Sn}$<br>32,97% | $^{120}\text{Te}$<br>0,089% | $^{240}\text{Pu}$<br>—      |                             |                             |                             |

Tab. 6. Dublettpartner für  $^{12}\text{C}_n$ -Ionen. Unter jedem Nuklid ist die prozentuelle Häufigkeit angegeben, mit der es in natürlichen Proben des zugehörigen Elementes vorkommt.

Intensitätsverhältnis der Linie  $^{12}\text{C}_{n-1}^{13}\text{C}$  zur Linie  $^{12}\text{C}_n$  mit wachsendem  $n$  immer größer wird. Um aber die Schwerpunkte der Linien  $^{12}\text{C}_9^{13}\text{C}$  und  $^{12}\text{C}_{10}^{1}\text{H}$  auch nur um die Halbwertsbreite einer Linie zu trennen, ist schon ein Auflösungsvermögen von 27 000 notwendig. Das höchste Auflösungsvermögen, mit dem heute Präzisionsmessungen vorgenommen werden, ist jedoch nur wenig mehr als doppelt so hoch, nämlich 60 000; die nur im Abstand von etwas mehr als einer Linienbreite neben den Bezugslinien  $^{12}\text{C}_{10}^{1}\text{H}_m$  auftretenden Begleiter  $^{12}\text{C}_9^{13}\text{C}^{1}\text{H}_{m-1}$  würden daher die Meßgenauigkeit stark stören. Diesem Übelstand kann man aber heute durch Verwendung von reinem  $^{12}\text{C}$  leicht begegnen, das ja bei der industriellen Herstellung von  $^{13}\text{C}$  sozusagen als Abfallsprodukt auftritt.

b) Für die Wahl des gegenwärtig benutzten Bezugsnuklids  $^{16}\text{O}$  war keineswegs der zu Beginn dieses Abschnitts aufgeführte Gesichtspunkt maßgebend. Vielmehr war  $^{16}\text{O}$  nur deshalb gewählt worden, weil den Chemikern Sauerstoff als bestes Bezugselement für die Angabe ihrer Atomgewichte erschienen war. Die eben aufgeführten Vorteile von  $^{12}\text{C}$  besitzt  $^{16}\text{O}$  nur in sehr bescheidenem Maße; es bildet nur das Molekülion  $^{16}\text{O}_2$

und die Hydride  $^{16}\text{OH}$ ,  $^{16}\text{OH}_2$ ,  $^{16}\text{O}_2\text{H}$  und  $^{16}\text{O}_2\text{H}_2$ . Deshalb wurde in den letzten beiden Dezennien in zahlreichen Arbeiten<sup>74</sup> viel Zeit und Mühe aufgewendet, um durch immer genauer werdende Messung von sog. Grunddoublets den Massenüberschuß von  $^{12}\text{C}$  auf der Skala  $^{16}\text{O}=16$  festzulegen. Überall wo man mit massenspektroskopischen Präzisionsmessungen von Nuklidmassen begann, mußte man sich dieser Aufgabe unterziehen und jedes Mal, wenn durch Verbesserung oder Vergrößerung der Apparatur die Meßgenauigkeit erhöht wurde, mußte der gleiche Vorgang wiederholt werden. Erst dann war es möglich, für die meisten anderen Nuklide verlässliche Massenüberschüsse anzugeben. Die von ASTON<sup>57</sup> eingeführten, nach ihm benannten und in Tab. 4 und 5 aufgeführten drei Grunddoublets wurden von verschiedenen Autoren mit recht unbefriedigender Übereinstimmung gemessen. Diese Doublets haben zwar den Vorteil, daß sie neben der  $^{12}\text{C}$ -Masse gerade auch die Massen der beiden nächstwichtigen Nuklide  $^1\text{H}$  und  $^2\text{D}$  ergeben; aber der Fehler jeder dieser drei Massen setzt sich aus dem Fehler von drei Dublettmessungen zusammen. NIER und seinen Mitarbeitern gelang es, die Zahl der Grunddoublets

<sup>74</sup> K. T. BAINBRIDGE u. E. B. JORDAN, Phys. Rev. **49**, 883 [1936] und Phys. Rev. **51**, 384 [1937]; F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **163**, 391 [1937]; J. MATTAUCH, Phys. Z. **39**, 892 [1938]; H. EWALD, Z. Naturforschg. **6a**, 293 [1951]; A. O. C. NIER, Phys. Rev. **81**, 624 [1951]; T. L. COLLINS, A. O. C. NIER u. W. H. JOHNSON JR., Phys. Rev. **84**, 717 [1951]; K. OGATA u. H. MATSUDA, Phys. Rev. **89**, 27

[1953]; J. MATTAUCH u. H. BIERI, Z. Naturforschg. **9a**, 303 [1954]; L. G. SMITH, Third Annual Meeting, Committee E-14, ASTM [1955] und priv. Mitteilung; M. E. KETTNER, Phys. Rev. **102**, 1065 [1956]; K. S. QUISENBERRY, T. T. SCOLMAN u. A. O. C. NIER, Phys. Rev. **102**, 1071 [1956]; K. S. QUISENBERRY, C. F. GIESE u. J. L. BENSON, Phys. Rev. **107**, 1065 [1956].

auf zwei zu reduzieren, die auch von anderen Autoren nachgemessen wurden. Dabei wurde die Massendifferenz ( $^{16}\text{O}_2 - ^{32}\text{S}$ ) entweder mit dem Dublett ( $^{12}\text{C}_4 - ^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ ) oder mit dem Dublett ( $^{12}\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}^{2+} - ^{32}\text{S}^{16}\text{H}_2$ ) kombiniert, was neben dem Massenüberschuß von  $^{12}\text{C}$  auch den von  $^{32}\text{S}$  ergibt. Die Wiederholung dieser Messungen mit einem größeren Apparat ergab, daß der Wert des Dubletts ( $^{12}\text{C}_4 - ^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ ) durch eine nicht aufgelöste Begleitlinie verfälscht gewesen war, wodurch sich die  $^{12}\text{C}$ -Masse zu groß ergeben hatte. Schließlich gelang es der Minnesotagruppe  $^{12}\text{C}$  mit  $^{16}\text{O}$  durch ein einziges Dublett zu verbinden, nämlich ( $^{12}\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}^{2+} - ^{16}\text{O}_2 \text{H}_2$ ). Der  $Q^{(m)}$ -Wert ( $2 \cdot ^{12}\text{C} - \frac{3}{2} \cdot ^{16}\text{O}$ ) dieses Dubletts ergibt eine direkte Bestimmung der  $^{12}\text{C}$ -Masse in bezug auf  $^{16}\text{O}$ .

All diese Mühe hätte man sich sparen und zur Messung der Massenüberschüsse vieler anderer Nuklide verwenden können, wenn von vornherein  $^{12}\text{C}$  als Bezugsnuklid gewählt worden wäre. Dabei sind die Physiker in einer viel glücklicheren Lage als die Chemiker. Für die letzteren war die Wahl des Bezugs-elementes durchaus nicht leicht; wie schon in Abschn. 4 erwähnt, wurden neben Sauerstoff auch die Elemente Silber, Chlor, Brom und Jod diskutiert<sup>1</sup>, da sie für die Atomgewichtsbestimmung vieler Elemente eine entscheidende Rolle spielen. Für die Massenspektroskopie ist dagegen  $^{12}\text{C}$  konkurrenzlos. Es ist daher sehr fraglich, ob man sich erneut der Aufgabe unterziehen wird, die  $^{12}\text{C}$ -Masse in bezug auf  $^{16}\text{O}$  zu messen, wenn durch die jetzt an mehreren Orten im Bau befindlichen sehr großen Apparate<sup>68</sup> sowohl Auflösungsvermögen wie Meßgenauigkeit noch einmal um eine Zehnerpotenz gesteigert worden sind. Statt dessen wird man sich um die Massenmessung möglichst vieler, besonders der schweren Nuklide bemühen, was ohne Preisgabe an Genauigkeit nur auf der Skala  $^{12}\text{C} = 12$  möglich ist. Diese Skala wird sich daher auch dann einbürgern, wenn eine vorhergehende internationale Übereinkunft nicht zustande kommen sollte. Ganz analog haben ja, wie in Abschn. 4 erwähnt, lange vor 1900 Männer wie BERZELIUS, MARIQUAC und STAS die Ergebnisse ihrer Atomgewichtsbestimmungen in bezug auf Sauerstoff mitgeteilt, weil sie die Genauigkeit ihrer Meßwerte nicht durch das schwer faßbare Verhältnis O : H verschlechtern wollten.

Neben  $^{12}\text{C} = 12$  kommen die Skalenvorschläge  $^{19}\text{F} = 19$  und  $^{18}\text{O} = 18$  als Basis für Nuklidenmassen nicht in Betracht. Abgesehen davon, daß weder  $^{19}\text{F}$  noch  $^{18}\text{O}$  der Bedingung (36) genügt, ist  $^{19}\text{F}$  als Bezugsnuklid für die Dublettmethode besonders ungeeignet. Ohne Zwischenschaltung anderer Nuklide ließe sich  $^{19}\text{F}$  durch kein Dublett direkt mit  $^{12}\text{C}$  verbinden, weil die Massenzahlen beider Nuklide inkommensurabel sind. Die Genauigkeit, mit der die Masse von  $^{12}\text{C}$  in bezug auf  $^{19}\text{F}$  gemessen werden könnte, ist daher notwendigerweise geringer als auf der gegenwärtigen Massenskala

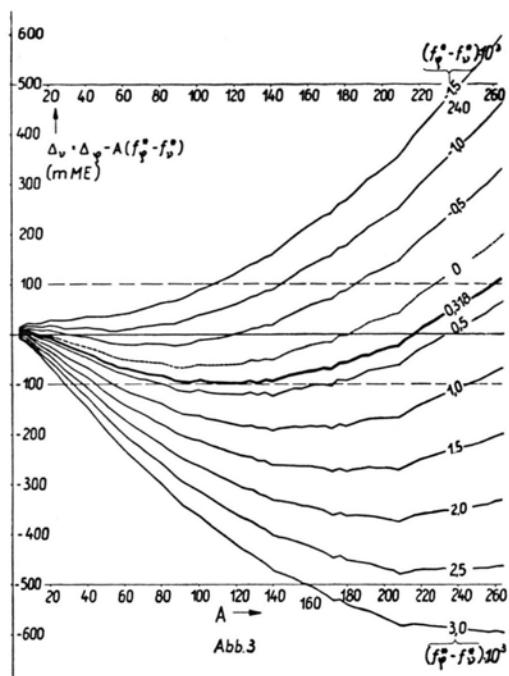
$^{16}\text{O} = 16$ . Das hat aber eine Verringerung der Genauigkeit zur Folge, mit der die Massen der meisten anderen Nuklide angegeben werden könnten. In dieser Hinsicht scheint  $^{18}\text{O}$  zunächst besser zu sein. Denn von  $^{18}\text{O}_2$ , das mit  $^{12}\text{C}_3$  isobar ist, ist es leicht, Ionenstrahlen herzustellen. Doch wären die Schwerpunkte der beiden Linien des Dubletts ( $^{12}\text{C}_3 - ^{18}\text{O}_2$ ) beim Auflösungsvermögen von 60 000 um weniger als 3 Halbwertsbreiten einer Linie voneinander entfernt, was die Ausmessung dieses Dubletts, das bei der Wahl von  $^{18}\text{O}$  zum Bezugsnuklid die Rolle des Grunddubletts übernehmen würde, sehr schwierig gestalten würde. Auch die sehr geringe relative Häufigkeit von  $^{18}\text{O}$  im natürlichen Sauerstoff, die bis heute eine Reindarstellung dieses Nuklids sehr erschwert, steht seiner Wahl zum Bezugsnuklid entgegen.

## 11. Die Astonische Ganzzahligkeitsregel

Schon zu einer Zeit als der Isotopiebegriff sehr jung war, bemerkte J. J. THOMSON auf einer Diskussion vor der Royal Society<sup>75</sup> mit Bezug auf die Massen von Nukliden: „*Finally, a very interesting and important result – one which is fundamental in any theory of the ultimate constitution of matter – is that all the atomic weights which Mr. ASTON has determined are integers, within the limits of his experimental error. That is a result of enormous importance.*“ Man wird sich daher vergewissern müssen, inwieweit die ASTONSche Ganzzahligkeitsregel, auf die THOMSON hier anspielt, bei Veränderung der Masseneinheit erhalten bleibt. Nur dann ist es, wie bereits zu Beginn von Abschn. 2 ausgeführt wurde, möglich, die Nukleonenzahl  $A$  mit der Massenzahl zu identifizieren. Auf jeder neuen Massenskala müssen daher die Absolutwerte der Massenüberschüsse  $\Delta_v$  bei allen Nukliden mindestens kleiner als 500 mME sein. Die auf die gegenwärtige physikalische Skala  $^{16}\text{O} = 16$  bezogenen Massenüberschüsse  $\Delta_\varphi$ , die in den Tabellen von WAPSTRA und HUIZENGA<sup>8</sup> von  $A = 1$  bis  $A \approx 260$  aufgeführt sind, lassen sich mit Hilfe von Gl. (9) leicht auf jede beliebige Skala umrechnen. Für unsere Zwecke genügt es, sich dabei auf Glieder erster Ordnung in den Packungsanteilen zu beschränken, so daß  $\Delta_v = \Delta_\varphi - A(f_\varphi^* - f_v^*)$  wird. Um den Verlauf der neuen Massenüberschüsse  $\Delta_v$  als Funktion von  $A$  beurteilen zu können, reicht es auch vollkommen aus, nur Nuklide mit durch 4 teilbaren Nukleonenzahlen zu verwenden und bei Isobaren dieses Typs dasjenige mit dem größten Massendefekt auszuwählen. Auf diese Weise erhält man die in Abb. 3 wiedergegebene Schar eindeutiger Kurven mit dem Parameter  $(f_\varphi^* - f_v^*)$ . Die punktierte Kurve mit der

<sup>75</sup> Proc. Roy. Soc., Lond. A 99, 87 [1921].





Parameterangabe 0 entspricht der Skala  $^{16}\text{O}=16$  bei der  $f_p^* = f_n^* = 0$  ist. Die stark ausgezogene Kurve hat den Vorteil, daß auf der ihr entsprechenden Skala die Absolutwerte der Massenüberschüsse  $\Delta_v$  im ganzen Ge-

biet bis  $A=260$  niemals den Wert 100 mME übersteigen. Da auf der Skala  $^{16}\text{O}=16$  der Packungsanteil von  $^{12}\text{C}$  den Wert  $f_p^* = 0,318 \cdot 10^{-3}$  hat, was gerade mit dem Wert des Parameters dieser Kurve übereinstimmt, entspricht sie der Skala  $^{12}\text{C}=12$ .

Die Packungsanteile der beiden einfachsten Nuklide  $^1\text{n}$  resp.  $^1\text{H}$  haben auf der Skala  $^{16}\text{O}=16$  die Werte  $f_p^* = 8,986 \cdot 10^{-3}$  resp.  $8,145 \cdot 10^{-3}$ . Die den Skalen  $^1\text{n}=1$  resp.  $^1\text{H}=1$  entsprechenden Kurven liegen somit weit unterhalb der letzten Kurve der Schar von Abb. 3, d. h. die Ganzzahligkeitsregel würde auf jeder dieser beiden Skalen völlig über den Haufen geworfen werden. Das gleiche gilt, wenn man die mittlere Neutron-Proton-Masse zur Einheit wählen wollte. Im Deuteron, das aus einem Neutron und einem Proton besteht, wird zwar die mittlere Neutron-Proton-Masse durch den Massendefekt von  $^2\text{D}$  verringert. Doch genügt diese Verringerung noch lange nicht, um die Ganzzahligkeitsregel zu erhalten. Denn der Masseneinheit  $\frac{1}{2}^2\text{D}=1$  (d. h. der Skala  $^2\text{D}=2$ ) entspricht der mit dem Packungsanteil von  $^2\text{D}$  auf der Skala  $^{16}\text{O}=16$  übereinstimmende Wert des Parameters  $7,371 \cdot 10^{-3}$  und die zugehörige Kurve fällt noch immer stark aus der Kurvenschar von Abb. 3 heraus. Dagegen erhält man, wie die stark ausgezogene Kurve von Abb. 3 zeigt, im ganzen Gebiet der Nuklidenmassen die beste Anpassung an die Ganzzahligkeit, wenn man die durch den Massendefekt von  $^{12}\text{C}$  verringerte mittlere Neutron-Proton-Masse, d. h. also  $\frac{1}{12}^{12}\text{C}$  als Einheit wählt.

## BERICHTIGUNGEN

ANDREW D. LIEHR, Interaction of the Vibrational and Electronic Motions in Some Simple Conjugated Hydrocarbons. I: Exact Calculation of the  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1u}, ^1\text{B}_{2u}$  Vibronic Transitions of Benzene, Band 13 a, 311 [1958].

An error has recently been discovered in the coordinate transformation utilized to relate the benzene cartesian symmetry coordinates to the benzene internal symmetry coordinates. The correction of this error leads to a quantitative change of the reported numerical results, but to no qualitative change in the numerical values.

<sup>1</sup> The neglect of the motion of the apex carbon atom, r, during the angular deformations,  $\{\alpha_r\}$ , invalidates the vector displacement diagrams given in A. D. LIEHR, *The Interaction of Vibrational and Electronic Motions in Some Simple Conjugated Hydrocarbons*, Thesis, Harvard University, 1955. (Corrected copies of this thesis are available from the author upon request.)

The correct functional relation connecting the internal symmetry coordinates  $\mathcal{S}_{\xi a, b}$ , ( $\xi=6, 7, 8, 9$ ), and the cartesian symmetry coordinates ( $\mathcal{R}_{-2}, \mathcal{Y}_{-2}$ ) may easily be obtained by use of vector displacement diagrams<sup>1</sup> or by use of the vector algebra of WILSON<sup>2, 3</sup>.

However, this procedure is not necessary for our purposes as the appropriate coordinate transformation for benzene has been reported by WHIFFEN<sup>4</sup>. The corrected equation (2.6–3) of references<sup>1, 5</sup> should then read

<sup>2</sup> E. B. WILSON, JR., *J. Chem. Phys.* **9**, 76 [1941].

<sup>3</sup> E. B. WILSON, JR., J. C. DECUS and P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.

<sup>4</sup> D. H. WHIFFEN, *Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A* **248**, 131 [1955]. The author wishes to thank Dr. WHIFFEN for his kind explanation (private communication) of the connection between his nomenclature and that of E. B. WILSON<sup>3</sup>.