

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Système spectromètre de masse – ordinateur pour l'analyse de mélanges H_2 , HD, D_2 *

Abstract

A method is described that allows to measure small quantities ($< 1 \mu\text{mol}$) of H_2 , HD, D_2 -mixtures. A residual gas analyzer is coupled with a small computer programmed as signal averager. The different sources of errors are discussed.

Dans une publication précédente nous avons décrit l'analyse de faibles concentrations de D_2 et HD dans H_2 par chromatographie gazeuse¹. Dans ce travail nous voulons décrire une méthode que nous avons mise au point pour l'analyse des produits gazeux en faible quantité ($< 1 \mu\text{mole}$), en particulier H_2 , HD, D_2 formés lors de la radiolyse d'hydrocarbures². Elle est basée sur le couplage d'un spectromètre de masse quadripolaire avec un mini-ordinateur. Cette technique permet une exploitation rapide des résultats et l'élimination des problèmes posés par les différences de vitesse de diffusion des constituants. Le système fonctionne en fait comme un analyseur multicanaux travaillant en «signal-averager».

1. Appareillage

Le spectromètre employé est un analyseur de gaz résiduels Balzers QMG 111. On lui associe un ordinateur Hewlett-Packard 2114A (8 K mots de 16 bits). L'interface entre ces deux appareils (figure 1) se compose des instruments suivants:

- Un convertisseur analogique-digital (A/D) de 10 bits (gamme dynamique ± 512) à deux niveaux d'entrée possibles (1 et 8 V). Il est branché sur la sortie de l'amplificateur électrométrique du spectromètre.
- Quatre relais programmables (temps de basculement 1 ms) utilisés pour un changement de sensibilité sur le convertisseur. Cela permet de porter la gamme dynamique à ± 4096 (équivalente à 13 bits).
- Une source de tension digitale (DVS) de résolution 1 mV sur 10 V est employée pour le balayage externe du spectromètre. Une variation linéaire de la tension de 0 à 10 V correspond au domaine de masse 0 à 100.

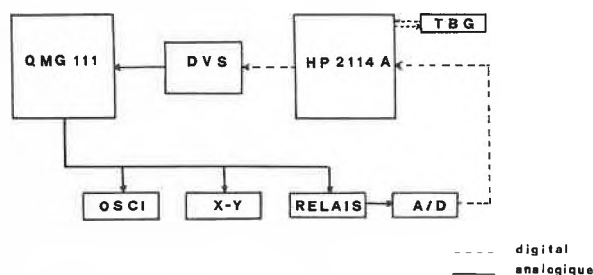


Fig. 1. Représentation schématique du couplage

- Une horloge en temps réel (TBG) fixe le rythme du balayage et des mesures.
- Un oscilloscope (OSC1) et un enregistreur rapide (X-Y) donnent la possibilité de suivre visuellement l'évolution du système.

Le système d'introduction des gaz dans le spectromètre constitue une autre partie importante de l'appareillage. Il est conçu de telle sorte que la totalité de l'échantillon serve à la mesure. Toute l'information contenue dans le produit est ainsi utilisée, ce qui rend la sensibilité maximale. Le gaz contenu dans l'ampoule irradiée est transféré à l'aide d'une pompe Töpler dans un volume calibré où l'on mesure la pression totale avec un manomètre à membrane. Le mélange est ensuite détendu dans le spectromètre à travers une frite. Les balayages se font pendant tout le temps d'effusion. La figure 2a montre la variation de la pression totale en fonction du temps. Elle suit la loi $p(t) = p_0 \cdot \exp(-t/\tau_R)$, τ_R représentant la constante de temps globale du système de pompage. La figure 2b montre l'évolution de la composition du mélange dans le temps. On détermine le nombre optimal de balayages N_b comme suit: soient τ_a la constante de temps de l'amplificateur électrométrique, n_p le nombre de

* Reçu le 23 mars 1972.

¹ T. GÄUMANN, O. PIRINGER et A. WEBER, *Chimia* 24 (1970) 112.

² M. BALLENEGGER, A. RUF et T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 5, 1373–9.

égal à 260 au lieu de 20 pour des mesures à 1 pt/10 ms. L'effet du 50 Hz sur la ligne de base se présente atténué sous forme de battement à une fréquence voisine de 26 Hz (courbe 1 de la figure 4). Après 150 balayages la détermination des teneurs en H_2 , HD, D_2 se fait par sommation des canaux représentatifs des masses 2, 3 et 4.

2.2. Structure du programme. On peut décomposer le programme de la manière suivante:

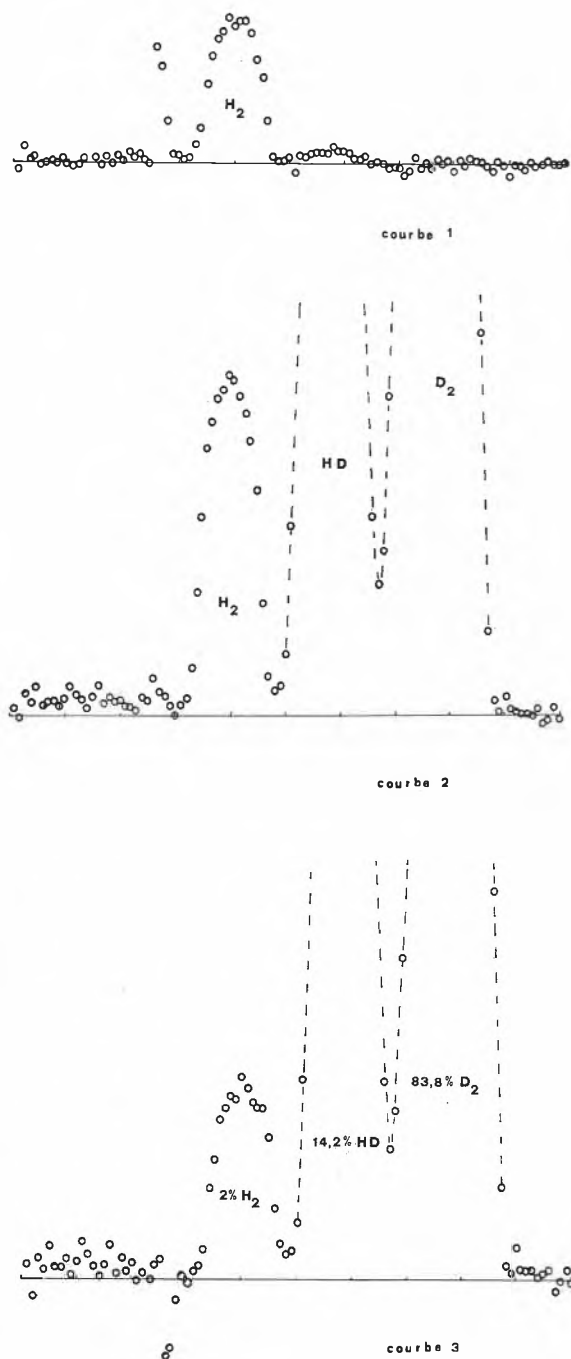


Fig. 4. Courbe 1: spectre du bruit de fond
 Courbe 2: spectre brut d'un mélange H_2 , HD et D_2
 Courbe 3: spectre du mélange après correction du bruit de fond

1. Entrée des paramètres: date, n° de l'analyse, nombre de scans, etc.
2. Mesure du bruit de fond: avant l'introduction de l'échantillon on effectue sur 150 balayages la mesure du bruit de fond. Le niveau du zéro est déterminé sur les canaux 90 à 100 non représentatifs d'une masse. Après correction de la ligne de base on connaît la teneur en hydrogène résiduel de l'appareil avant l'analyse (courbe 1 de la figure 4). La limite inférieure en hydrogène n'est pas fixée par la vitesse de pompage de la pompe à diffusion, mais par son taux de compression par étage. C'est pourquoi l'adjonction d'une deuxième pompe à diffusion en série avec celle initialement prévue sur le spectromètre nous a permis d'abaisser cette grandeur d'un facteur égal à 2.
3. Mesure de l'échantillon avec réajustement du niveau de zéro (courbe 2 de la figure 4).
4. Soustraction du bruit de fond au spectre de l'échantillon (courbe 3 de la figure 4).
5. Calculs et impression des résultats après les corrections nécessaires.

On doit en effet tenir compte des phénomènes suivants:

- Contribution des réactions de fragmentation.
 Par exemple la réaction $D_2^+ \rightarrow D^+ + D^+$ influence la masse 2 représentative de H_2 . Nous avons mesuré ce phénomène pour un vaste domaine de pression à l'entrée du spectromètre. Il est nécessaire de retrancher systématiquement 0,8% du signal de la masse 4 à celui de la masse 2.
- Contribution des réactions ion-molécule.
 Les réactions de ce type, récemment étudiées en spectrométrie ICR³, comprennent par exemple la réaction $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H^+$ qui augmente l'intensité de la masse 3 représentative de HD. Ces phénomènes varient avec la pression. Cependant dans notre cas où la pression dans le spectromètre est toujours inférieure à 10^{-4} Torr nous avons déterminé un facteur moyen pour la réaction précitée entraînant une correction sur la masse 3 égale à 0,3% de la masse 2.
- Contribution des réactions d'échanges.
 Nous avons constaté lors d'analyses de D_2 pur un pic à la masse 3 d'intensité égale à 2% de celle de la masse 4. On peut attribuer ce phénomène à une réaction d'échange dans la source du spectromètre du type



3. Résultats

La méthode exposée ici s'applique pour l'analyse de mélanges dont la composition varie entre 1 et 100% pour chaque constituant. La limite inférieure de la sensibilité est pratiquement fixée par la teneur en hydrogène rési-

³ ROGER P. CLOW et JEAN H. FUTRELL, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* 8 (1972) 119-42.

duel dans l'appareil. La figure 4 illustre un cas où la quantité d'hydrogène présente dans le mélange est du même ordre de grandeur que celle permanente dans le spectromètre. La reproductibilité des mesures pour un domaine de pression à l'entrée du spectromètre de 0,05 à 1,5 Torr (1 Torr correspond dans notre système d'introduction à 0,7 μ mole) est de 0,1%. La précision est d'ailleurs difficile à déterminer sur différents mélanges car la reproductibilité des mesures est nettement supérieure à la précision avec laquelle on peut préparer les mélanges. L'utilisation du quadrupole garantit une sensibilité identique pour H_2 , HD et D_2 , ce qui n'est pas le cas pour des spectromètres d'autres types, magnétique

par exemple. Cette technique peut facilement se généraliser pour des mélanges gazeux contenant des constituants plus lourds (par ex. CH_4 , C_2H_6). Il sera cependant nécessaire de tenir compte de la discrimination de masse inhérente au quadrupole sur de plus larges domaines de masses que ceux envisagés dans ce travail et d'interférences possibles plus importantes des réactions de fragmentation.

Nous remercions le Fonds National de l'aide apportée dans la réalisation de ce travail.

DANIEL STAHL, RAYMOND HOURIET et TINO GÄUMANN
Institut de chimie-physique, EPF-L, Lausanne

8-Methyl-F-norsteranthren* Polyzyklische Verbindungen, XX¹

Summary

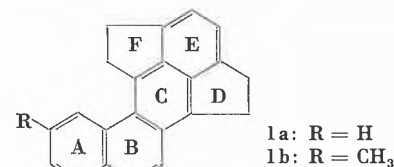
The substitution of hydrogen by the methyl group in position eight of the extremely potent carcinogen F-nor-steranthrene (1a) leads to the inactive hydrocarbon 1b.

Werden in einem polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff, der keine, eine schwache oder eine starke cancerogene Aktivität besitzt, ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Methylgruppe ersetzt, so wirkt sich das verschieden aus. Maßgebend ist die Eintrittsstelle des Substituenten². In der Anthracenreihe sind z. B. die 1,2-, 1,4- und 2,3-Dimethyl-Derivate ebenso unwirksam wie der Grundkohlenwasserstoff, während die Substitution in der *meso*-Stellung eine aktivitätssteigernde Wirkung hervorruft, was auch für den Übergang vom 1,2-Benzanthracen zum 9- und 10-Monomethyl-Derivat und zum 9,10-Dimethyl- und 5,9,10-Trimethyl-Derivat sowie vom 1,2;5,6-Dibenzanthracen zur 9,10-Dimethyl-Verbindung zutrifft. Ebenso bekannt ist, daß 3-Methylcholanthren wirksamer ist als Cholanthren. In der 3,4-Benzpyren-Reihe bleibt die Aktivität durch Substitution in 5-Stellung erhalten, während sie beim 6- und 4'-Derivat absinkt und die 3'-Verbindung unwirksam ist. Die Regel, daß Methylsubstitution in der *meso*-Stellung von tri-, tetra- und pentazyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aktivitätssteigernd ist, gilt für die beiden hochwirksamen hexazyklischen Kohlenwasserstoffe, das 3,4;8,9- und das 3,4;9,10-Dibenzpyren, nicht mehr. 10-Methyl-3,4;8,9-dibenzpyren und 5-Methyl-3,4;9,10-dibenzpyren sind nur noch schwach wirksam, 5,10-Dimethyl-3,4;8,9-dibenzpyren und 5,8-Dimethyl-3,4;9,10-dibenzpyren völlig unwirksam.

Um eine Aussage machen zu können, wie sich die Methylsubstitution im cancerogen hochwirksamen F-Norsteranthren (1a)^{3,4,5} auswirkt, haben wir das 8-Derivat (1b) dargestellt und im Radiuminstitut der Uni-

versität Paris an männlichen und weiblichen Mäusen prüfen lassen. Bei keinem der Versuchstiere traten nach subkutaner Injektion von Lösungen in Olivenöl Carcinome oder Sarkome auf.

Zur Darstellung von 8-Methyl-F-norsteranthren (1b) haben wir 8-Oxo-2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-decahydro-F-norsteranthren³ mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und das gebildete rohe Carbinol mit Pd/Kohle unter gleichzeitiger Dehydratisierung dehydriert.



Das UV-Spektrum von 1b (in Äthanol) stimmt praktisch mit den Spektren von 3-Methylcholanthren⁶ und 1a³ überein.

Experimenteller Teil

8-Methyl-F-norsteranthren (1b)

In einen 500-cm³-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem $CaCl_2$ -Rohr versehen ist, gibt man 0,5 g Magnesiumspäne und 50 cm³ absol. Äther, verdrängt die Luft durch Stickstoff und läßt dann unter

* Eingegangen am 27. März 1972.

¹ XIX. Mitteilung: E. BUCHTA und D. KIESSLING, *Liebigs Ann. Chem.* 709 (1967) 219.

² Siehe N.P. BUU-HÖI in K. FR. BAUER, *Medizinische Grundlagenforschung*, Band II, S. 465 ff., Verlag Thieme, Stuttgart 1959.

³ E. BUCHTA und D. KIESSLING, *Liebigs Ann. Chem.* 709 (1967) 209.

⁴ A. LACASSAGNE, E. BUCHTA, D. KIESSLING, F. ZAJDELA und N.P. BUU-HÖI, *Nature* [London] 200 (1963) 183.

⁵ A. LACASSAGNE, F. ZAJDELA, N.P. BUU-HÖI, E. BUCHTA und D. KIESSLING, *Naturwiss.* 53 (1966) 583.

⁶ L.F. FIESER und E.B. HERSHBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 2542.

Rühren langsam die Lösung von 2,9 g Methyljodid in 30 cm³ absol. Äther zutropfen. Anschließend wird 20 Minuten unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nun wird mit Eis gekühlt und unter Rühren die Lösung von 5 g 8-Oxo-2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-decahydro-F-norsteranthren³ in 100 cm³ absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Dann erhitzt man 1,5 Stunden unter Rühren und Rückfluß und läßt erkalten. Unter Eiskühlung wird mit Wasser und dann mit verd. Salzsäure zersetzt. Die organische Schicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit NaCl gesättigt und 3mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel zurückbleibende dunkelrote, nicht erstarrende Öl wird mit 2 g 10prozentiger Pd/Kohle vermengt und in einem 25-cm³-Kolben mit Steigrohr unter Stickstoff langsam erhitzt. Bei etwa 140°C (Ölbad) be-

ginnt die Wasserabspaltung; nun steigert man allmählich auf 310 bis 320°C (Salzbad). Die Wasserstoffentwicklung ist nach 3 Stunden beendet. Nach dem Abkühlen wird das schwarze Produkt pulverisiert und bei 0,01 Torr und 240°C Ölbadtemperatur sublimiert. Zunächst entsteht am Kühlzapfen eine gelbbraune, zähflüssige Haut, die entfernt wird. Die hernach sublimierende, kristalline, gelbe Substanz bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 244 bis 245°C (unkorr.), die in verdünnter Lösung intensiv blauviolett fluoreszieren. Ausbeute 90 mg (1,86% der Theorie).

Analyse: C₂₃H₁₈ (MG: 294,4). Ber.: C 93,84, H 6,16; gef.: C 93,72, H 6,12.

EMIL BUCHTA und DIETER KIESSLING

Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

Isosteric heat of adsorption for water adsorbed on ThO₂*

Summary

The isosteric heat of adsorption for water on ThO₂ was measured as a function of the surface coverage. The ΔH_{st} -values referring to the formation of the second and third monolayer are smaller than the heat of liquefaction of pure water.

As a part of an investigation of the nature of water sorbed on oxide surfaces, the isosteric heat ΔH_{st} of water adsorbed on ThO₂ was derived from adsorption measurements at different temperatures.

The ThO₂ sample was obtained from thermolytic decomposition of thorium oxalate at 1100°C. The B. E. T. surface area of the sample was 2.97 m²/g.

Preceding the adsorption measurements the samples were outgassed for 14 h at 450°C. This pretreatment leads to a product containing 0.495 cm³ of water vapour per gram ThO₂.

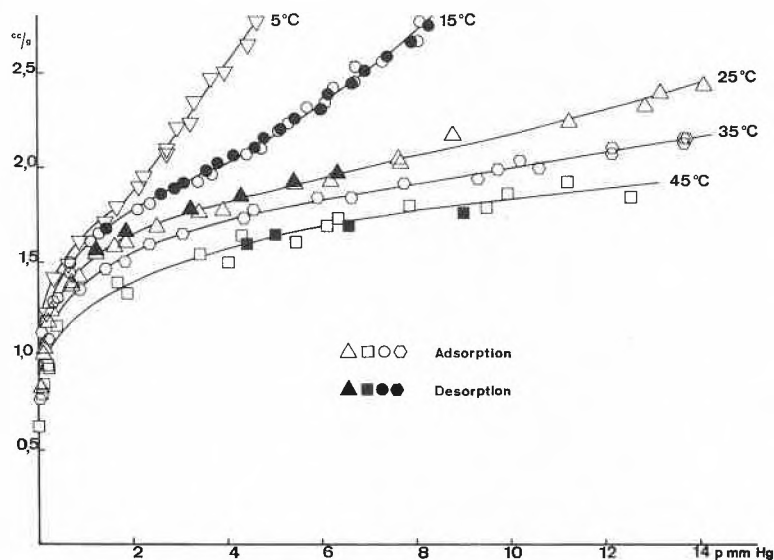
The adsorption isotherms were taken at temperatures of 5, 15, 25, 35 and 45°C, using a conventional vacuum

system. The results are given in Fig. 1. Desorption measurements indicate that hysteresis did not occur in the investigated range of water pressures.

The isosteric heat of adsorption was deduced from the CLAUSIUS-CLAPEYRON relation:

$$\Delta H_{st} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V = R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_V$$

Plots of log *P* (equilibrium water pressure) values at given surface coverage *V* against 1/*T* are shown in Fig. 2. The dependence of the ΔH_{st} -values on the surface coverage (Fig. 3) can be interpreted taking FULLER's¹ estimations of the monolayer capacities (0.76 cm³/g for chemisorbed water, 1.04 cm³/g for physically adsorbed water). Although the initial sample is not fully hydroxylated, the pertinent ΔH_{st} -values refer to the formation of the second and third monolayer. The maximum which



* Received April 7, 1972.

¹ E. L. FULLER jr., H. F. HOLMES, C. H. SECOY, and J. E. STUCKEY, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 573.

Fig. 1. Adsorption isotherms of water on ThO₂

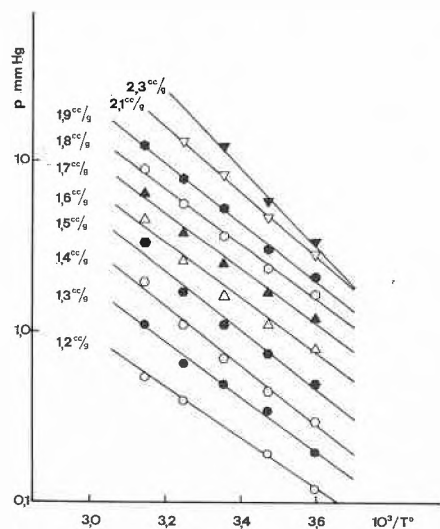


Fig. 2. Temperature dependence of the equilibrium water pressure

occurs in the course of the formation of the second layer can be attributed to lateral interaction of the physically adsorbed water molecules. The occurrence of such a maximum has also been observed in the case of the ZnO-water interface²; the fact that all the ΔH_{st} -values are

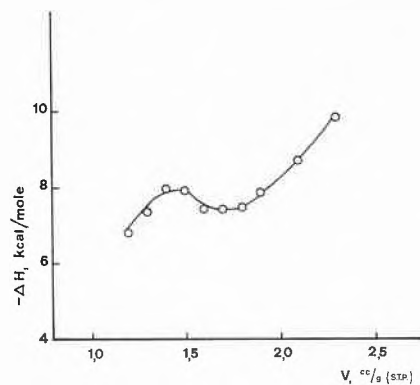


Fig. 3. Isosteric heat of adsorption

smaller than the heat of liquefaction of pure water seems to be a unique feature of the ThO₂-water interface.

The work was financially supported by the Swiss National Foundation (Project Nr. 2.404.70).

TSVIA RON and P. SCHINDLER

Institut für anorganische Chemie der Universität Bern

² M. NAGAO, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 3822.