

# Methode der massenspektroskopischen Dispersionsbestimmung

Von JOSEF MATTAUCH und LUDWIG WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 8a, 293—305 [1953]; eingegangen am 21. Februar 1953)

Even in the most carefully built mass-spectrograph, one cannot rely on the ideal mass-scale when measuring isotopic weights with highest precision, as is necessary for the calculation of nuclear binding energies. Instead, the actual mass-scale in the neighbourhood of a "line" of unknown mass (line on a photographic plate or peak of a curve recording voltage, etc.) has to be ascertained with the help of neighbouring lines of known masses simultaneously recorded and measured (dispersion lines). The approximation of the mass-scale and the evaluation of the unknown line can be done in a clear and general way by the use of Lagrange's method of interpolation (§ 1 and 2). — However, Lagrange's approximation without any further assumption would not be sufficient if one has at one's disposal only a few dispersion lines widely separated, as is the case especially in the range of light masses. Here one has to make partial use of the knowledge of the ideal mass-scale; this is outlined in detail for the special cases of one and of two dispersion lines. In certain cases one will have to use up to three dispersion lines (§ 3). — Furthermore, it is not sufficient to ascertain the mass-scale with the help of a set of dispersion lines in a certain range of the plate (or of the voltage, etc.) at a particular value of the field strength of the deflecting magnet (or of a similar parameter) in order to evaluate an unknown line which subsequently has been brought into this range by varying the field strength; because the dispersion of an apparatus depends always slightly on the field strength (f. i. on account of the unavoidable saturation phenomena of the iron). The order of magnitude of this effect has been estimated from experiments (§ 4). — Finally, there is given an account of the ideal mass-scales of all existing mass-spectrographs, including recent precision mass-spectrometers and a discussion of the methods of evaluation used up to the present time (§ 5 and 6).

Seit den ersten Arbeiten Astons sind in der Präzisionsmassenspektrographie von den verschiedenen Autoren von Fall zu Fall verschiedene Verfahren zur Auswertung der Messungen angewandt worden. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, diese Verfahren unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen und eine Methode zu formulieren, die allgemein und einwandfrei ist und sich zu beliebiger Präzision treiben läßt.

## § 1. Massenskala und Dispersion

Bei der Präzisionsmessung von Nukleidengewichten (oder kurz „Massen“)  $M$  im Massenspektrographen ist die Aufgabe zu lösen, die im Apparat zur Messung gelangende Größe  $y$  in Masseneinheiten (1 ME =  $1/16^{16}\text{O}$ ) auszudrücken. Je nach der gewählten Anordnung kann  $y$  sehr Verschiedenes bedeuten, z. B. eine auf einer photographischen Platte zu vermessende Länge (Distanz einer Linie von einem Bezugspunkt oder von einer zweiten Linie), die Spannung an den Platten eines Kondensators, die ein die Ionen beschleunigendes oder ablenkendes Feld aufrecht erhält bzw. die zu ihrer Messung verwendete Widerstandsgröße, eine Zeit (Flugzeit von der Ionenquelle bis zum Detektor), die Frequenz

eines elektrischen Wechselfeldes (Zyklotronfrequenz oder eine zur Filterung der Ionengeschwindigkeit verwendete Frequenz) oder schließlich auch den Strom durch die Spule eines Magneten, durch dessen Feld die Ionen abgelenkt werden. Die Meßgröße  $y$  wird außer von  $M$  aber auch noch von einer oder mehreren der eben genannten Größen als Parameter abhängen, z. B. von der Stromstärke in der Spule des Ablenkmagneten, der Spannung an den Platten des elektrischen Ablenkfeldes usw. Wir sprechen der Kürze halber nur von *einem* solchen Parameter und nennen ihn  $H$ . Man kann sich unter  $H$  z. B. die magnetische Feldstärke an dem Ort vorstellen, an dem sie gerade ihren maximalen Wert besitzt. Demnach schreiben wir den Zusammenhang von  $y$ ,  $M$  und  $H$ , den wir als Massenskala bezeichnen, in der allgemeinen Form:

$$y = y(M, H). \quad (1)$$

Die Funktion:

$$M = M(y, H) \quad (2)$$

nennen wir die inverse Massenskala.

Nun handelt es sich in der Massenspektroskopie zunächst nicht um die Bestimmung der Nukleiden-gewichte selbst, sondern um die Messung von Mas-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sendifferenzen  $M - M_0$  (z. B. von Dubletts, das sind Linienpaare bei der gleichen Massenzahl;  $M_0$  = bekannte Bezugsmasse,  $M$  = gesuchte Masse), weshalb man die relative Massendifferenz  $\mu$  durch

$$M = M_0 (1 + \mu) \quad (3)$$

eingführt<sup>1</sup>. Falls  $\mu \ll 1$  ist, gilt in erster Näherung für den Abstand des zugehörigen Linienpaares:

$$\eta = y - y_0 = D_0 \cdot \mu, \quad (4)$$

wo man

$$D = M \left( \frac{\partial y}{\partial M} \right)_H \quad (5)$$

den Dispersionskoeffizienten nennt. [In (4) ist mit  $D_0$  der zu  $M_0$  gehörige  $D$ -Wert gemeint.] Insbesondere wird gern die „Dispersion“  $\eta_{1\%}$  für  $\mu = 0,01$  angegeben. Natürlich ist (4) nur eine erste Näherung; mit wachsenden Genauigkeitsansprüchen oder bei Anwendung auf größere  $\mu$ -Werte sind auch höhere Glieder der Entwicklung der Massenskala nach Potenzen von  $\mu$  zu berücksichtigen.

Obwohl hier im Bilde der eigentlichen Massenspektrographen, d. h. der Apparate mit photographischem Nachweis der Ionen gesprochen wurde, so sollen doch unter „Linien“ stets auch die Maxima der Spannungs-, Frequenz- oder Laufzeitkurven verstanden werden, die in den Apparaten mit elektrometrischem Ionennachweis — den Massenspektrometern — beim Durchlaufen der Meßgröße  $y$  das Auftreten der verschiedenen Massen markieren.

Das in der Praxis anzuwendende Verfahren wird nun darin bestehen müssen, neben der Ausgangslinie  $y_0$  für  $M_0$  und der Linie  $y$  für die unbekannte Masse  $M$  noch mindestens eine, wenn möglich aber noch mehrere andere Linien bekannter Masse (Dispersionslinien) aufzunehmen und auszumessen, um daraus wenigstens den Dispersionskoeffizienten, wenn möglich aber auch noch höhere Koeffizienten in der Entwicklung der Massenskala bestimmen zu können. Da sich Störeinflüsse außerdem zeitlich und örtlich verändern können, wird man verlangen müssen, daß die Dispersionslinien in der nächsten Umgebung von  $M_0$  und der unbekannten Masse gewählt werden und daß sie auf der gleichen Aufnahme bzw. in der gleichen Versuchsreihe („run“) ohne Veränderung von  $H$  aufgenommen sind. Ist

somit die Massenskala in der Umgebung von  $M_0$  angenähert bekannt, so kann man dann mittels ihrer inversen Form (2) auf die unbekannte Masse  $M$  schließen.

Dazu ist noch eine prinzipielle Bemerkung zu machen. Hat man für eine Stelle  $y$  den Wert von  $D$  (und evtl. von höheren Koeffizienten) bestimmt und bringt nun durch Änderung des Parameters  $H$  eine andere Masse  $M$  zum gleichen  $y$ , so kann man nicht annehmen, daß dabei  $D$  in Strenge ungeändert bleibt. Es ist ja, vgl. (5), auch

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{M} \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_H, \quad (6)$$

also nach (2) im allgemeinen  $D = D(y, H)$ . Für die Dispersion gilt nur dann speziell  $D = D(y)$ , d. h. sie ist nur durch die Geometrie des Apparats bestimmt und vom Parameter  $H$  unabhängig, wenn

$$\ln M = \int \frac{dy}{D(y)} = \ln \varphi(y) + \ln \psi(H).$$

Das zweite Glied rechts stellt die Integrationskonstante dar, die in irgendeiner Weise von  $H$  abhängen kann. Die inverse Massenskala muß also statt (2) die spezielle Produktform

$$M = \varphi(y) \cdot \psi(H) \quad (7)$$

besitzen, woraus durch Umkehrung folgt

$$y = f(M/\psi(H)). \quad (8)$$

Die Gültigkeit dieser speziellen Skala setzt u. a. voraus, wie in § 5 noch erläutert wird, daß bei Veränderung der Feldstärke  $H$  das geometrische Kraftlinienbild, insbesondere das des Streufeldes bei den Ein- und Austrittspunkten der Strahlen innerhalb der durch die Präzision der Messung verlangten engen Grenzen unverändert bleibt, daß also Sättigungserscheinungen des Eisens keine Rolle spielen. Bei hohen Genauigkeitsansprüchen kann man daher die einmal für  $y_0$  bei einer bestimmten Feldstärke ermittelten Werte von  $D_0$  und evtl. der höheren Koeffizienten nicht ohne weiteres für das gleiche  $y_0$  für beliebige andere Feldstärken übernehmen, wie dies bisher vielfach gehandhabt wurde, sondern man wird vielmehr jedesmal wieder durch neue, dem neuen  $M_0$  benachbarte Dispersionslinien diese Werte zu ermitteln haben.

<sup>1</sup> Drückt man die Nukleidengewichte durch Massenzahl  $A$  und Packungsanteil  $f$  aus:  $M = A (1 + f)$ , so sieht man sofort, daß für ein Dublett (d. h. für  $A = A_0$ ) die relative Massendifferenz  $\mu = (f - f_0) \cdot (1 - f_0 + \dots)$  d. h. bis auf Glieder höherer Ordnung in den Packungs-

anteilen gleich der Differenz der Packungsanteile der beiden Dublettlinien ist. Konsequenterweise wurde daher von Aston sowie von Dempster und seinen Schülern als direktes Meßergebnis stets zunächst diese Differenz der Packungsanteile angegeben.

Schließlich werde noch die Frage erörtert, welche Aussagen vielleicht von vornherein auf Grund der Konstruktion des Apparates über die Massenskala gemacht werden können. In vielen Fällen, in denen die Anordnung übersichtlich genug gewählt ist und die in § 5 noch genauer besprochen werden, läßt sich eine idealisierte Massenskala sofort angeben. Es sollte nämlich, was gegenüber (8) eine nochmalige Spezialisierung bedeutet, die Potenzform gelten:

$$y = \text{const} \cdot M^p \quad (9)$$

mit einer von  $H$  abhängigen Proportionalitätskonstanten. Der Exponent  $p$  kann die Werte 1,  $1/2$  oder  $-1$  haben.

Aber die idealisierte Skala hat nicht in allen Fällen diese einfachste Gestalt und auch dort, wo die Beziehung (9) erfüllt sein sollte, wird dies nicht mit der Genauigkeit der Fall sein, mit der die Größe  $y$  gemessen werden kann; schon aus dem einfachen Grunde, weil die Voraussetzungen für die exakte Gültigkeit von (9) wie z. B. korrekte Plattenlage, Homogenität der Ablenkfelder, Freiheit von Störfeldern usw. sich nicht mit dieser Genauigkeit realisieren lassen. Also bleibt auch in diesen Fällen nichts anderes übrig als von der unbekannten Form (1) der Massenskala auszugehen.

## § 2. Die näherungsweise Bestimmung der Massenskala mit Hilfe von Dispersionslinien

Entsprechend den Ausführungen von § 1 seien außer der Bezugslinie  $y_0$  eine Reihe von Dispersionslinien  $y_1, \dots, y_n$  aufgenommen. Die zugehörigen Massen  $M_0, M_1, \dots, M_n$  seien bekannt. Die Linie  $y$  mit der unbekannten Masse  $M$  liege in der Nähe von  $y_0$  oder jedenfalls nicht außerhalb des Bereiches der Dispersionslinien. Die Abstände

$$\eta = y - y_0; \eta_i = y_i - y_0 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (10)$$

seien alle gemessen. Um nun die unbekannte Massenskala in dem Bereich der Dispersionslinien zu approximieren, bietet sich unmittelbar das Lagrangesche Interpolationsverfahren an. Sind  $n$  Dispersionslinien gegeben, so kann man eindeutig durch ein Polynom  $n$ -ten Grades annähern:

$$y(M) = y_0 \frac{(M - M_1)(M - M_2) \dots (M - M_n)}{(M_0 - M_1)(M_0 - M_2) \dots (M_0 - M_n)} + y_1 \frac{(M - M_0)(M - M_2) \dots (M - M_n)}{(M_1 - M_0)(M_1 - M_2) \dots (M_1 - M_n)} + \dots + y_n \frac{(M - M_0)(M - M_1) \dots (M - M_{n-1})}{(M_n - M_0)(M_n - M_1) \dots (M_n - M_{n-1})} \quad (11)$$

Die Abhängigkeit von  $H$  brauchen wir hier nicht explizit auszudrücken. Mit Benutzung von (10) und den relativen Massendifferenzen

$$\mu = \frac{M - M_0}{M_0}; \mu_i = \frac{M_i - M_0}{M_0} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (12)$$

schreibt sich (11) auch so:

$$\eta = \eta_1 \frac{\mu(\mu - \mu_2) \dots (\mu - \mu_n)}{\mu_1(\mu_1 - \mu_2) \dots (\mu_1 - \mu_n)} + \dots + \eta_n \frac{\mu(\mu - \mu_1) \dots (\mu - \mu_{n-1})}{\mu_n(\mu_n - \mu_1) \dots (\mu_n - \mu_{n-1})} \quad (13)$$

Man erkennt dies sofort, indem man in (11)  $y = \eta + y_0$ ;  $y_i = \eta_i + y_0$  einsetzt und beachtet, daß sich die Glieder mit  $y_0$  alle herausheben.

Die Approximation der inversen Skala erhält man, indem man in (13) die  $\eta$  und die  $\mu$  vertauscht:

$$\mu = \mu_1 \frac{\eta(\eta - \eta_2) \dots (\eta - \eta_n)}{\eta_1(\eta_1 - \eta_2) \dots (\eta_1 - \eta_n)} + \dots + \mu_n \frac{\eta(\eta - \eta_1) \dots (\eta - \eta_{n-1})}{\eta_n(\eta_n - \eta_1) \dots (\eta_n - \eta_{n-1})} \quad (14)$$

Gl. (14) stellt bereits die Lösung der eingangs gestellten Aufgabe dar, die unbekannte Masse, repräsentiert durch  $\mu$ , auszudrücken durch die Meßgrößen  $\eta$ ;  $\eta_1, \dots, \eta_n$  und durch die bekannten Massen, repräsentiert durch  $\mu_1, \dots, \mu_n$ . Damit die Interpolationen (13) und (14) sinnvoll sind, muß jedenfalls innerhalb des Bereichs der Dispersionslinien die Massenskala  $y = y(M)$  eineindeutig sein, so daß alle Nenner in (13) und (14)  $\neq 0$  sind, d. h. weder  $D$  noch  $1/D$  dürfen verschwinden. Weiterhin ist vorzusetzen, daß  $\mu$ ;  $\mu_1, \dots, \mu_n$ ;  $\eta/D$ ;  $\eta_1/D, \dots, \eta_n/D$  klein gegen 1 sind, so daß man (13) oder (14) auch als mit dem  $n$ -ten Glied abgebrochene, rasch konvergierende Potenzreihenentwicklungen auffassen kann. \* (14) ist natürlich nicht die exakte Umkehrung von (13), unterscheidet sich von dieser aber nur um Glieder von höherem als dem  $n$ -ten Grad in  $(\mu; \mu_1, \dots, \mu_n)$  bzw.  $(\eta/D; \eta_1/D, \dots, \eta_n/D)$ . (13) oder (14) sind also im Sinne dieser Näherung konsequent zugeordnet und können wahlweise benutzt werden.

In der Praxis, hauptsächlich dann, wenn eine oder auch mehrere unbekannte Massendifferenzen öfters, evtl. unter Veränderung von  $H$ , mit dem gleichen Satz von Dispersionslinien aufgenommen wurden und mit ihrer Hilfe auszuwerten sind, ist es zweckmäßig, die Polynome (13) und (14) nach Potenzen zu ordnen:

\* Auf die besondere Behandlung der Fälle verhältnismäßig großer  $\mu_i$  ( $\approx 1/2$ ) kommen wir in § 3 zurück.

$$\eta = F(\mu) = D\mu (1 + a^{(1)}\mu + a^{(2)}\mu^2 + \dots) \quad (15)$$

$$\mu = \Phi(\eta) = \frac{\eta}{D} \left[ 1 + \alpha^{(1)} \left( \frac{\eta}{D} \right) + \alpha^{(2)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^2 + \dots \right]. \quad (16)$$

Wir haben in (15), wie schon in (4), wieder den Dispersionskoeffizienten  $D$  eingeführt.  $D$  und auch die höheren Koeffizienten  $a^{(i)}$ ,  $\alpha^{(i)}$  beziehen sich auf die Stelle  $y_0$  (wir hätten also eigentlich  $D_0$  usw. zu schreiben), was wir aber hier der Kürze halber nicht ausdrücklich kennzeichnen. Den Zusammenhang der  $a^{(i)}$  und  $\alpha^{(i)}$  finden wir am einfachsten, indem wir in (15) und (16) die exakten Potenzreihen meinen, nicht die Polynome, und also die Identität

$$F[\Phi(\eta)] \equiv \eta$$

verlangen. Die dadurch gegenüber den Beziehungen (13) und (14) eintretenden Abweichungen sind wieder von höherem als dem  $n$ -ten Grad und brauchen uns nicht zu kümmern. Aus der Identität folgt zunächst:

$$\frac{d\Phi}{d\eta} = \left( \frac{dF}{d\mu} \right)^{-1}, \quad (17)$$

was wir in (16) schon verwertet haben, indem wir dort  $1/D$  als Koeffizient des linearen Gliedes schrieben. Aus (17) erhält man durch weitere Differentiation:

$$\frac{d^2\Phi}{d\eta^2} = - \left( \frac{dF}{d\mu} \right)^{-3} \cdot \frac{d^2F}{d\mu^2} \text{ usw.}$$

Es ist aber

$$\frac{1}{i!} \frac{d^i F}{d\mu^i} = D \cdot a^{(i-1)}; \quad \frac{1}{i!} \frac{d^i \Phi}{d\eta^i} = D^{-i} \alpha^{(i-1)}. \quad (18)$$

Somit erhält man die Relationen:

$$\begin{aligned} \alpha^{(1)} &= -a^{(1)} \\ \alpha^{(2)} &= 2(a^{(1)})^2 - a^{(2)} \\ \alpha^{(3)} &= -5(a^{(1)})^3 + 5a^{(1)}a^{(2)} - a^{(3)} \\ \alpha^{(4)} &= 14(a^{(1)})^4 - 21(a^{(1)})^2a^{(2)} + 3(a^{(2)})^2 \\ &\quad + 6a^{(1)}a^{(3)} - a^{(4)} \text{ usw.} \end{aligned} \quad (19)$$

Da die Gln. (15) und (16) durch Vertauschen von  $\eta/D$  mit  $\mu$  und von  $a^{(i)}$  mit  $\alpha^{(i)}$  ineinander übergehen, können in (19) die  $a^{(i)}$  und  $\alpha^{(i)}$  miteinander vertauscht werden. Auf die speziellen Werte, welche diese Koeffizienten bei den einzelnen Apparatetypen im Idealfall annehmen, kommen wir in § 5 zurück.

### § 3. Der Fall von einer, zwei oder drei Dispersionslinien

1. Eine Dispersionslinie: Gl. (13) lautet hier einfach

$$\eta = D\mu \text{ mit } D = \frac{\eta_1}{\mu_1}. \quad (20)$$

Oder wir können auch sofort aus (14) ablesen:

$$\mu = \frac{\eta}{D} \text{ mit } \frac{1}{D} = \frac{\mu_1}{\eta_1}. \quad (21)$$

In diesem Fall stellt also (14) die exakte Umkehrung von (13) dar.

Wenn außer der einen Dispersionslinie keine weiteren Eigenschaften der Massenskala bekannt sind, kann man keine genauere Näherung angeben. In der Praxis wird man aber meistens die idealisierte Massenskala bzw. ihre Inverse kennen. Man wird dann in der Entwicklung (16) etwa noch das in  $\eta$  quadratische Glied mitnehmen und statt (21) die Approximation verlangen

$$\mu = \frac{\eta}{D^*} + \alpha_{\text{id.}}^{(1)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^2, \quad (22)$$

wo mangels genauerer Kenntnis der  $\alpha^{(1)}$ -Wert der idealisierten Skala eingesetzt wurde.  $D^*$  bezeichnet den noch zu bestimmenden, durch die über  $\alpha^{(1)}$  gemachte Annahme verbesserten Dispersionskoeffizienten. In dem quadratischen Glied haben wir, da ja  $\alpha_{\text{id.}}^{(1)}$  doch nicht genau zutreffen wird, den unverbesserten Dispersionskoeffizienten aus (21) eingesetzt. Indem wir statt  $\mu$  und  $\mu_1$  nun die Werte

$$\mu^* = \mu - \alpha_{\text{id.}}^{(1)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^2 \text{ und } \mu_1^* = \mu_1 - \alpha_{\text{id.}}^{(1)} \left( \frac{\eta_1}{D} \right)^2 \quad (23)$$

eingeführen, kommen wir formal auf die ursprüngliche Approximation (21) zurück und erhalten also

$$\frac{1}{D^*} = \frac{\mu_1^*}{\eta_1} = \frac{1}{D} (1 - \alpha_{\text{id.}}^{(1)} \mu_1). \quad (24)$$

Damit wird aus (22) endgültig

$$\mu = \frac{\eta}{D} (1 - \alpha_{\text{id.}}^{(1)} \mu_1) + \alpha_{\text{id.}}^{(1)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^2. \quad (25)$$

Dies ist die gegenüber (21) durch die Kenntnis von  $\alpha_{\text{id.}}^{(1)}$  verbesserte Formel. Die Verwendung von  $\alpha_{\text{id.}}^{(1)}$  ist jedoch ein Notbehelf und von begrenzter Präzision, denn eigentlich wäre in (25) der unbekannte, wahre Wert von  $\alpha^{(1)}$  einzusetzen. Die Sachlage ist besonders kritisch bei den leichten Massen, etwa dem Dublett bei  $M_0 = 2$ , dessen nächstgelegene Dispersionslinien  $M_1 = 1$  oder 3 sind, so daß  $|\mu_1| = 1/2$ . Nach (25) wirkt sich hier also der Unterschied zwischen dem wahren  $\alpha^{(1)}$  und  $\alpha_{\text{id.}}^{(1)}$  nahezu voll auf den Dublettwert  $\mu$  als ein systematischer Fehler aus. Dies macht es notwendig, auch  $\alpha^{(1)}$  experimentell zu ermitteln durch eine zweite Dispersionslinie.



2. Zwei Dispersionslinien: Gl. (14) hat hier die Form

$$\mu = \frac{\eta}{D} + \alpha^{(1)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^2, \quad (26)$$

wo

$$\frac{1}{D} = \frac{\mu_1 \eta_2^2 - \mu_2 \eta_1^2}{\eta_1 \eta_2 (\eta_2 - \eta_1)}, \quad \frac{\alpha^{(1)}}{D^2} = - \frac{\mu_1 \eta_2 - \mu_2 \eta_1}{\eta_1 \eta_2 (\eta_2 - \eta_1)}. \quad (27)$$

Damit stimmen, bis auf Glieder 3. Ordnung ( $\mu_1^3$ ,  $\mu_1^2 \mu_2$ , ...,  $\mu^3$  oder  $(\eta_1/D)^3$  usw.) und höheren, die aus Vergleich von (13) und (15) folgenden Ausdrücke

$$D = \frac{\eta_1 \mu_2^2 - \eta_2 \mu_1^2}{\mu_1 \mu_2 (\mu_2 - \mu_1)}, \quad Da^{(1)} = - \frac{\eta_1 \mu_2 - \eta_2 \mu_1}{\mu_1 \mu_2 (\mu_2 - \mu_1)} = - D \alpha^{(1)} \quad (28)$$

überein.

In der Praxis besonders wichtig ist der Fall der symmetrischen Dispersionslinien  $\mu_1 = -\mu_2$ . Hier hat man einfach

$$D = \frac{\eta_1 - \eta_2}{2\mu_1}, \quad Da^{(1)} = \frac{\eta_1 + \eta_2}{2\mu_1} = - D \alpha^{(1)}. \quad (28')$$

Wünscht man ebenso wie im Falle einer Dispersionslinie neben der Messung von  $\eta$  mit der Ausmessung einer einzigen Distanz auszukommen, so hat man hier die Möglichkeit, durch Messung des Abstandes  $\eta_1 - \eta_2$  der beiden symmetrischen Dispersionslinien den Dispersionskoeffizienten ohne Voraussetzung über  $\alpha^{(1)}$  oder  $\alpha^{(1)}$  zu bestimmen. Der Wert von  $D$  aus (28') in (22) an Stelle von  $D^*$  (sowie von  $D$ ) eingesetzt, liefert dann den Dublettwert  $\mu$  frei von dem erwähnten, durch die Unkenntnis von  $\alpha^{(1)}$  bedingten systematischen Fehler, ohne daß man es nötig hat,  $\eta_1$  und  $\eta_2$  getrennt zu messen und  $\alpha^{(1)}$  zu bestimmen.

Die Ausdrücke (28) haben vor denen in (27) den Vorzug, linear in den Meßgrößen  $\eta_1, \eta_2$  zu sein. Wir haben jetzt aber einen Umstand zu besprechen, der jedenfalls bei der Auswertung von Dubletts bei leichten Massen Anlaß gibt die Ausdrücke (27) vorzuziehen.

Man wird nämlich wieder, wenn die idealisierte Massenskala bekannt ist, die Näherung (26) zu verbessern trachten, indem man die Approximation verlangt

$$\mu = \frac{\eta}{D^*} + \alpha^{(1)*} \left( \frac{\eta}{D^*} \right)^2 + \alpha_{\text{id.}}^{(2)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^3. \quad (29)$$

$D^*$  und  $\alpha^{(1)*}$  bezeichnen die zu bestimmenden verbesserten Koeffizienten. Wir führen nun ein

$$\mu^* = \mu - \alpha_{\text{id.}}^{(2)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^3, \quad \mu_{1,2}^* = \mu_{1,2} - \alpha_{\text{id.}}^{(2)} \left( \frac{\eta_{1,2}}{D} \right)^3, \quad (30)$$

haben es dann hinsichtlich  $\mu^*$  wieder mit der Approximation (26) zu tun und entnehmen somit nach (27)

$$\frac{1}{D^*} = \frac{\mu_1^* \eta_2^2 - \mu_2^* \eta_1^2}{\eta_1 \eta_2 (\eta_2 - \eta_1)} = \frac{1}{D} \left( 1 + \alpha_{\text{id.}}^{(2)} \frac{\eta_1 \eta_2}{D^2} \right), \quad \left( \frac{\alpha^{(1)}}{D^2} \right)^* = - \frac{\mu_1^* \eta_2 - \mu_2^* \eta_1}{\eta_1 \eta_2 (\eta_2 - \eta_1)} = \frac{\alpha^{(1)}}{D^2} \left( 1 - \frac{\alpha_{\text{id.}}^{(2)}}{\alpha^{(1)}} \frac{(\eta_1 + \eta_2)}{D} \right). \quad (31)$$

Damit lautet (29) endgültig, indem wir in den Korrekturfaktoren  $\mu_{1,2}$  statt  $\eta_{1,2}/D$  setzen,

$$\mu = \frac{\eta}{D} (1 + \alpha_{\text{id.}}^{(2)} \mu_1 \mu_2) + \alpha^{(1)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^2 \left[ 1 - \frac{\alpha_{\text{id.}}^{(2)}}{\alpha^{(1)}} (\mu_1 + \mu_2) \right] + \alpha_{\text{id.}}^{(2)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^3, \quad (32)$$

wo  $D$  und  $\alpha^{(1)}$  aus (27) zu entnehmen sind.

Bei der linearen und der quadratischen Skala (vgl. Tab. 2) ist  $\alpha_{\text{id.}}^{(2)} = 0$ , (32) stimmt dann also mit (26) ganz überein. Da dies die wichtigsten Massenskalen sind, ist es hierdurch geboten, von der Approximation (14) und nicht von (13) auszugehen. Denn wollte man letztere durch Hinzunahme der Koeffizienten  $\alpha_{\text{id.}}^{(2)}$  verbessern, so hätte man, da diese nicht verschwinden (vgl. Tab. 2), viele Korrekturglieder zu berücksichtigen.

Der Ausdruck (32), in dem ja eigentlich der unbekannte wahre Wert von  $\alpha^{(2)}$  einzusetzen wäre, zeigt, daß der darin enthaltene systematische, relative Fehler von der Größe  $(\alpha^{(2)} - \alpha_{\text{id.}}^{(2)}) \mu_1 \mu_2$  ist. Man muß bei Dublettmessungen im Gebiet der leichten Massen diesen Fehler durchaus diskutieren.

Wiederum kann man die Unsicherheit beseitigen oder verkleinern, indem man es unterläßt, den Idealwert von  $\alpha^{(2)}$  heranzuziehen und statt dessen  $\alpha^{(2)}$  experimentell mit Hilfe einer weiteren, dritten Dispersionslinie bestimmt.

3. Drei Dispersionslinien: In diesem Fall ist die Approximation (14) von der Form

$$\mu = \frac{\eta}{D} + \alpha^{(1)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^2 + \alpha^{(2)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^3 \quad (33)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} &= \frac{\mu_1 \eta_2 \eta_3}{\eta_1 (\eta_1 - \eta_2) (\eta_1 - \eta_3)} + \frac{\mu_2 \eta_3 \eta_1}{\eta_2 (\eta_2 - \eta_3) (\eta_2 - \eta_1)} + \frac{\mu_3 \eta_1 \eta_2}{\eta_3 (\eta_3 - \eta_1) (\eta_3 - \eta_2)}, \\ \frac{\alpha^{(1)}}{D^2} &= - \frac{\mu_1 (\eta_2 + \eta_3)}{\eta_1 (\eta_1 - \eta_2) (\eta_1 - \eta_3)} - \frac{\mu_2 (\eta_3 + \eta_1)}{\eta_2 (\eta_2 - \eta_3) (\eta_2 - \eta_1)} - \frac{\mu_3 (\eta_1 + \eta_2)}{\eta_3 (\eta_3 - \eta_1) (\eta_3 - \eta_2)}, \\ \frac{\alpha^{(2)}}{D^3} &= \frac{\mu_1}{\eta_1 (\eta_1 - \eta_2) (\eta_1 - \eta_3)} + \frac{\mu_2}{\eta_2 (\eta_2 - \eta_3) (\eta_2 - \eta_1)} + \frac{\mu_3}{\eta_3 (\eta_3 - \eta_1) (\eta_3 - \eta_2)}. \end{aligned} \quad (34)$$

Statt dessen hätten wir auch  $D$ ,  $Da^{(1)}$  und  $Da^{(2)}$  aus (13) und (15) ablesen können; die Ausdrücke dafür erhält man, indem man in (34)  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  mit  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  vertauscht. Mittels (19) kann man dann zur inversen Skala (33) übergehen. Nach dem in § 2 über den Näherungscharakter von (13) und (14) Gesagten und der Bemerkung im vorigen Abschnitt macht dies bei großen Massen (d. h.  $\mu_{1,2,3} \ll 1$ ) keinen Unterschied. Da man es in der Praxis oft mit wiederholten Messungen von  $\eta_{1,2,3}$  zu tun hat bei gleichen Werten  $\mu_{1,2,3}$  und da (13) in  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  linear ist, also sofort gemittelt werden kann, ist es bei großen Massen vorteilhafter von (13) auszugehen.

#### § 4. Eine Methode zur Ermittlung der Feldabhängigkeit der Dispersion

Die Koeffizienten der Massenskala  $D, a^{(1)}, \dots, a^{(i)} \dots$ , die wir in § 2 einführten, beziehen sich auf eine bestimmte Stelle  $y$  der Platte (in § 2  $y_0$  genannt) und einen bestimmten Wert des Parameters  $H$ . Ausführlich ist, nach (6) und (18), z. B.

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{M} \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_H; \quad \alpha^{(1)} = \frac{D^2}{2M} \left( \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} \right)_H.$$

Bestimmt man also, bei festem  $H$ , durch Wahl verschiedener  $M$  den Wert von  $D$  an verschiedenen Stellen  $y$ , so würde man auch  $(\partial D / \partial y)_H$  kennen. Nun ist

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial D^{-1}}{\partial y} \right)_H &= -\frac{1}{M^2} \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_H^2 + \frac{1}{M} \left( \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} \right)_H \\ &= -\frac{1}{D^2} + \frac{2\alpha^{(1)}}{D^2}. \end{aligned}$$

Man müßte also, wenn in gleicher Weise auch  $\alpha^{(1)}$  bestimmt worden wäre, finden

$$\left( \frac{\partial D}{\partial y} \right)_H = 1 - 2\alpha^{(1)}. \quad (35)$$

Ähnliche Beziehungen gelten für die höheren Koeffizienten und zwar ist

$$D \cdot \left( \frac{\partial a^{(i-1)}}{\partial y} \right)_H = (i+1) a^{(i)} + (i-1) a^{(i-1)} - 2 a^{(1)} a^{(i-1)}, \quad (36)$$

$$D \cdot \left( \frac{\partial a^{(i-1)}}{\partial y} \right)_H = (i+1) \alpha^{(i)} + (i-1) \alpha^{(i-1)} - 2 i \cdot \alpha^{(1)} \alpha^{(i-1)}.$$

Da dies mathematische Identitäten sind, würde sich ihre experimentelle Nachprüfung nicht lohnen.

Anders liegen aber die Dinge, wenn man bei festem  $M = M_0$  durch Variation von  $H$  den Wert von  $D$  an verschiedenen Stellen  $y$  bestimmt und

den so gefundenen Wert  $(\partial D / \partial y)_M$  nun wieder mit dem Koeffizienten  $\alpha^{(1)}$  vergleicht, der gleichzeitig mit  $D$  bei demselben  $H$ -Wert ermittelt wurde. Es ist

$$\left( \frac{\partial D}{\partial y} \right)_M = \left( \frac{\partial D}{\partial y} \right)_H + \left( \frac{\partial D}{\partial H} \right)_y \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial y} \right)_M.$$

Aus  $dM = (\partial M / \partial y)_H dy + (\partial M / \partial H)_y dH = 0$  folgt

$$\left( \frac{\partial H}{\partial y} \right)_M = -\frac{(\partial M / \partial y)_H}{(\partial M / \partial H)_y} = -\frac{M}{D (\partial M / \partial H)_y}.$$

Also ist, unter Benutzung auch noch von (35),

$$\left( \frac{\partial D}{\partial y} \right)_M = 1 - 2\alpha^{(1)} - \left( \frac{\partial \ln D}{\partial \ln H} \right)_y \cdot \left( \frac{\partial \ln H}{\partial \ln M} \right)_y. \quad (37)$$

Natürlich hat man auch für die höheren Koeffizienten entsprechende Beziehungen. Die nächstfolgende lautet

$$\begin{aligned} D \cdot \left( \frac{\partial \alpha^{(1)}}{\partial y} \right)_M &= 3\alpha^{(2)} + \alpha^{(1)} (1 - 4\alpha^{(1)}) \\ &\quad - \left( \frac{\partial \alpha^{(1)}}{\partial \ln H} \right)_y \cdot \left( \frac{\partial \ln H}{\partial \ln M} \right)_y. \end{aligned} \quad (38)$$

Wenn also an einem Apparat experimentell festgestellt wird, daß

$$\left( \frac{\partial D}{\partial y} \right)_M = 1 - 2\alpha^{(1)}, \quad (39)$$

so bedeutet dies, daß  $(\partial D / \partial H)_y = 0$ , d. h. die Dispersion feldunabhängig und die Massenskala von der Form (7) ist.

Eine direkte Bestimmung von  $(\partial D / \partial H)_y$  kann dadurch erfolgen, daß z. B. einmal  $M_0 = 16$  das andere Mal  $M_0 = 2$  gewählt, beide Massen durch Variation von  $H$  zum gleichen  $y$ -Wert gebracht und für beide Aufnahmen  $D$  und  $\alpha^{(1)}$  bestimmt werden. Um zu vermeiden, daß sich diese beiden Koeffizienten durch inzwischen erfolgte Änderungen an der Justierung des Apparates ändern, müßten beide Aufnahmen unmittelbar hintereinander auf der gleichen Platte erfolgen. Eine solche Messung ist im hiesigen Institut geplant. In Ermangelung derselben können wir aber die oben angedeutete Überprüfung mit Hilfe von Gl. (37) indirekt an Messungen vornehmen, die von dem einen von uns mit Bieri<sup>2</sup> an einem Mattauch-Herzogschen Massenspektrographen durchgeführt wurden. Für diesen ist  $\alpha_{\text{id.}}^{(1)} = 1/4$ . Die experimentellen Ergebnisse bei 3 etwas verschiedenen  $M_0$ -Werten sind in Tab. 1 zusammenge stellt. In den ersten 3 Spalten sind die für  $M_0$  und zwei Dispersionslinien  $M_1$  und  $M_2$  benutzten Ionen

<sup>2</sup> J. Mattauch u. R. Bieri, National Bureau of Standards Circular 522 (Proceedings of the NBS Semi-centennial Symposium on Mass Spectroscopy in Physics Research, Sept. 6, 7 and 8 [1951], 71 [1953]).

$M_0$	$M_1$	$M_2$	$n$	Bereich von $y$ (cm) von bis	$\overline{\alpha^{(1)}}$	$\left(\frac{\Delta D}{\Delta y}\right)_M$	$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln H}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial \ln H}{\partial \ln M}\right)_y$
$^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O } ^1\text{H}$	$^{12}\text{C } ^1\text{H}_3$	20	12,7—30,4	$+ 0,2489$ $\pm 0,0005$	$+ 0,5003$ $\pm 0,0008$	$+ 0,0020$ $\pm 0,0012$
$^{12}\text{C } ^1\text{H}_2$	$^{12}\text{C } ^1\text{H}_3$	$^{12}\text{C } ^1\text{H}$	22	13,5—27,1	$+ 0,2480$ $\pm 0,0005$	$+ 0,5005$ $\pm 0,0014$	$+ 0,0036$ $\pm 0,0018$
$^{16}\text{O } ^1\text{H}$	$^{16}\text{O } ^1\text{H}_2$	$^{16}\text{O}$	21	15,9—29,9	$+ 0,2484$ $\pm 0,0008$	$+ 0,5001$ $\pm 0,0014$	$+ 0,0033$ $\pm 0,0021$

 Tab. 1. Zur experimentellen Bestimmung der Feldabhängigkeit der Dispersion  $(\partial \ln D / \partial \ln H)_y$ .

aufgeführt, die 4. Spalte gibt die Anzahl  $n$  der Aufnahmen an, bei denen durch Variation von  $H$  der  $y$ -Wert von  $M_0$  ziemlich gleichmäßig über den in Spalte 5 angegebenen Bereich verteilt wurde. Die beiden nächsten Spalten enthalten den Mittelwert von  $\alpha^{(1)}$  und von  $(\Delta D / \Delta y)_M$  mit ihren mittleren Fehlern.  $\Delta D$  und  $\Delta y$  wurden zwischen je zwei in bezug auf  $y$  benachbarten Aufnahmen der gleichen Platte gebildet. Identifiziert man den Mittelwert  $(\Delta D / \Delta y)_M$  mit  $(\partial D / \partial y)_M$ , so ergeben sich aus Gl. (37) die in der letzten Spalte eingetragenen Werte von  $(\partial \ln D / \partial \ln H)_y \cdot (\partial \ln H / \partial \ln M)_y$ , die einen möglicherweise außerhalb der Meßfehler liegenden Wert von etwa 0,003 dafür nahe legen. Nun ist für Energiefilterung (s. § 5)  $M = \text{const} \cdot H^2$  für festes  $y$ , also im vorliegenden Falle  $(\partial \ln H / \partial \ln M)_y = 1/2$  und somit

$$(\partial \ln D / \partial \ln H)_y \approx + 0,006.$$

Wenn  $H$  um den Faktor  $\sqrt{8}$  variiert (entsprechend den Massen von  $^1\text{H}_2$  und  $^{16}\text{O}$ ) und  $(\partial \ln D / \partial \ln H)_y$  als Konstante behandelt werden kann, so ändert sich also  $D$  um

$$\frac{\Delta D}{D} = 0,006 \cdot \ln \sqrt{8} = 0,6\%.$$

Solche Änderungen von  $D$  können bei Präzisionsmessungen keinesfalls unberücksichtigt bleiben. Hier ist es demnach unerlässlich, für jeden  $H$ -Wert den Dispersionskoeffizienten und einige höhere Koeffizienten zu bestimmen, wie schon in § 1 betont wurde.

Gleichwohl ist der Idealfall der feldunabhängigen Dispersion sehr wichtig; er werde im folgenden Paragraphen näher erläutert.

#### § 5. Die idealen Massenskalen mit parameterunabhängiger Dispersion

Die meisten Massenspektrographen benutzen Magnetfelder zur Zerlegung des Ionenstrahls. Für die Diskussion der zugehörigen Massenskalen ist

eine Dimensionsbetrachtung über die Bewegung im Magnetfeld nützlich, die, obgleich bekannt, des Zusammenhangs wegen zunächst wiedergegeben sei. 1. Eine Dimensionsbetrachtung über die Bewegung im Magnetfeld:  $M$  sei die Masse der Teilchen,  $e$  ihre Ladung und  $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$  der Geschwindigkeitsvektor. Das Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  wollen wir nicht als exakt homogen voraussetzen und außerdem soll es verstellbar sein, jedoch derart, daß das Kraftlinienbild dabei unverändert bleibt (u. a. dürfen keine Sättigungserscheinungen im Eisen auftreten). Das bringen wir durch den Ansatz zum Ausdruck

$$\mathfrak{H}(x, y, z) = H \cdot \mathfrak{h}(x, y, z).$$

$H$  sei irgendeine repräsentative Feldstärke, etwa die maximale, und der einzige verstellbare Parameter des Magnetfeldes;  $\mathfrak{h}$  sei demgemäß ein konstantes Vektorfeld, welches das Kraftlinienbild beschreibt. Die Bewegungsgleichung lautet nun

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{e}{c} [\mathbf{v} \mathfrak{H}].$$

Im Magnetfeld ist  $|\mathbf{v}| = v = \text{const.}$  Wir führen durch  $ds = v \cdot dt$  die Bogenlänge  $s$  längs der Bahn statt  $t$  als Kurvenparameter ein und erhalten

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} = \frac{eH}{Mvc} \left[ \frac{d\mathbf{r}}{ds} \mathfrak{h} \right].$$

Nun sei  $L$  eine charakteristische Abmessung des Apparates, etwa die Kantenlänge des Magneten. In dieser Einheit messen wir  $\mathbf{r}$  und  $s$  und erhalten für die Entfernung  $y$  des Auftreffpunkts der Ionen auf der Platte vom Bezugspunkt daher allgemein

$$y = L \cdot G \left( \frac{Mvc}{eHL} \right). \quad (40)$$

2. Die eigentlichen Massenspektrographen: Unter den Massenspektrographen verstehen wir diejenigen Apparate, bei denen der Ionenstrahl

nach geeigneter Vorbehandlung (Filterung) durch ein Magnetfeld räumlich in Teilstrahlen verschiedener Masse zerlegt und die Koordinate  $y$  des Auftreffpunktes auf einer Photoplatte gemessen wird.

Wir unterscheiden zunächst hinsichtlich der Filterung die beiden Fälle:

a) Ein *Geschwindigkeitsfilter* vor dem Magnetfeld bedeutet:

$$v = v_0 = \text{const} \text{ also } y = L \cdot G \left( \frac{M}{H} \frac{v_0 c}{e L} \right). \quad (41a)$$

b) Ein *Energiefilter* (elektrisches Sektorfeld) vor dem Magnetfeld bedeutet:

$$Mv^2 = eT = \text{const} \text{ also } y = L \cdot G \left( \frac{\sqrt{M}}{H} \sqrt{\frac{T}{e}} \frac{c}{L} \right), \quad (41b)$$

wo  $T$ , welches wir als charakteristische Spannung des elektrischen Sektorfeldes bezeichnen wollen, der Spannung an den Ablenkplatten proportional ist.

Hinsichtlich des zerlegenden Magnetfeldes selbst besprechen wir zunächst den speziellsten, aber praktisch wichtigsten

*Fall I:* Der Eintrittspunkt  $O'$  des Ionenstrahls in das Magnetfeld ist Ähnlichkeitszentrum des Apparates, d. h. die Verlängerung der Platte und die der hinteren geradlinigen Magnetfeldbegrenzung gehen durch  $O'$ , sonst ist das Feld im Strahlbereich homogen.

Dann kann  $y$ , falls dieses von  $O'$  aus gerechnet wird, nicht von der Länge  $L$  abhängen, d. h. nach (40), daß

$$y = \text{const} \cdot \frac{M v c}{e H}, \quad (42)$$

wobei die Konstante nur noch von der Gestalt des Apparates abhängt. Daraus entnehmen wir nach (41a, b), indem wir uns (42) auch noch für eine beliebige Bezugsmasse  $M_0$  und ihr zugehöriges  $y_0$  bei gleichem  $H$  und  $v_0$  bzw.  $T$  aufschreiben und beide Gleichungen dividieren, die Massenskala in der reinen Potenzform

$$\frac{y}{y_0} = \left( \frac{M}{M_0} \right)^p, \text{ wo a) } p = 1, \text{ b) } p = \frac{1}{2}. \quad (43a, b)$$

Als Folge der Ähnlichkeitseigenschaft gilt hier ein linearer Verlauf des Dispersionskoeffizienten

<sup>3</sup> K. T. Bainbridge, *Physic. Rev.* **39**, 847; **40**, 130 [1932]; *J. Franklin Instruments* **215**, 509 [1933].

<sup>4</sup> A. J. Dempster, *Proc. Amer. philos. Soc.* **75**, 755 [1935]; s. a. H. E. Duckworth, *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 54 [1950].

<sup>5</sup> J. Mattauach u. R. Herzog, *Z. Physik.* **89**, 786

$$D = y \left( \frac{\partial \ln y}{\partial \ln M} \right)_H = p \cdot y. \quad (44)$$

Die Dispersion hängt überdies nicht vom Parameter  $H$  ab. Für die höheren Koeffizienten folgen mit Hilfe von (18) die Beziehungen

$$\alpha^{(i-1)} = \frac{1}{p} \binom{p}{i} \text{ und } \alpha^{(i-1)} = p^i \binom{1/p}{i}. \quad (45)$$

Wir schreiben noch (43a, b) auf mit Benutzung von (10) und (12)

$$\eta = y_0 \cdot \mu, \quad (46a)$$

$$\eta = y_0 [(1 + \mu)^{\frac{1}{2}} - 1] \quad (46b)$$

mit den inversen Formen

$$\mu = \frac{1}{y_0} \cdot \eta, \quad (47a)$$

$$\mu = \frac{2}{y_0} \eta + \left( \frac{\eta}{y_0} \right)^2 \text{ bzw. } (1 + \mu) = \left( 1 + \frac{\eta}{y_0} \right)^2, \quad (47b)$$

weshalb man auch kurz von einer linearen bzw. quadratischen Skala spricht. Die nach (45) folgenden Koeffizienten der entsprechenden Reihenentwicklungen (15) und (16) entnehme man der Tab. 2.

Zum Fall Ia) gehört die alte Anordnung von Bainbridge<sup>3</sup>, zum Fall Ib) die Apparate von Dempster<sup>4</sup>, von Mattauach-Herzog<sup>5</sup> sowie von Reuterswärd<sup>6</sup>.

Sodann besprechen wir den allgemeinen

*Fall II:* Das Ähnlichkeitsgesetz gilt nicht; auf der Platte gibt es einen ausgezeichneten Punkt  $Y_0$ , der der Ablenkung im Magnetfeld um einen ausgezeichneten Winkel entspricht.

Hier kann über die Massenskala allgemein nicht mehr ausgesagt werden, als aus (41a, b) hervorgeht. Man kann natürlich statt  $L$  die Koordinate  $y_0$  des Punktes  $Y_0$  wählen (von einem willkürlichen Bezugspunkt auf der Platte aus gemessen), die (von  $H$  abhängige) Masse, welche an diese Stelle geworfen wird, mit  $M_0$  bezeichnen und hat dann

$$\frac{y}{y_0} = G \left[ \left( \frac{M}{M_0} \right)^p \right], \text{ wo } G(1) = 1$$

und a)  $p = 1$ , b)  $p = \frac{1}{2}$ . (48a, b)

[1934]; J. Mattauach, *S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa* **145**, 461 [1936]. — *Physic. Rev.* **50**, 617 [1936]; s. a. H. Ewald, *Z. Naturforschg.* **1**, 131 [1946].

<sup>6</sup> C. Reuterswärd, *Ark. Mat. Astronom. Fysik, Ser. A.* **30**, No. 7 [1943].



Bezeichnung der Massenskala	linear	quadratisch	Jordan	Bainbridge- Jordan	reziprok
Entwicklung von Gl.	(46 a) (47 a)	(46 b) (47 b)	(50 a)	(50 b)	(52) (53)
Dispersionskoeffizient $D$	$y_0$	$\frac{1}{2} y_0$	$2 y_0$	$y_0$	$-y_0$
Koeffizienten der Massenskala (15)	$a^{(1)}$	$0$	$-\frac{1}{4}$	$+\frac{9}{16}$	$+\frac{1}{32}$
	$a^{(2)}$	$0$	$+\frac{1}{8}$	$+\frac{9}{16}$	$+\frac{1}{8}$
	$a^{(3)}$	$0$	$-\frac{5}{64}$	$?$	$?$
	$a^{(4)}$	$0$	$+\frac{7}{124}$	$?$	$?$
	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
	$a^{(i)}$	$0$	$\frac{1}{2} \left( i + \frac{1}{2} \right)$	$?$	$?$
Koeffizienten der inversen Massenskala (16)	$\alpha^{(1)}$	$0$	$+\frac{1}{4}$	$-\frac{9}{16}$	$-\frac{1}{32}$
	$\alpha^{(2)}$	$0$	$0$	$+\frac{9}{128}$	$-\frac{63}{512}$
	$\alpha^{(3)}$	$0$	$0$	$?$	$?$
	$\alpha^{(4)}$	$0$	$0$	$?$	$?$
	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
	$\alpha^{(i)}$	$0$	$0$	$?$	$?$

Tab. 2. Die Werte der Koeffizienten in den Reihenentwicklungen

$$y - y_0 = \eta = D \cdot \mu [1 + a^{(1)} \mu + a^{(2)} \mu^2 + \dots], \quad (15)$$

$$\frac{M - M_0}{M} = \mu = \frac{\eta}{D} \left[ 1 + \alpha^{(1)} \left( \frac{\eta}{D} \right) + \alpha^{(2)} \left( \frac{\eta}{D} \right)^2 + \dots \right] \quad (16)$$

der idealen Massenskalen für die bisher ausgeführten Apparate.

Für die Dispersion gilt hier

$$D = M \left( \frac{\partial y}{\partial M} \right)_H = y_0 \frac{dG}{d(M/M_0)^p} \cdot p \left( \frac{M}{M_0} \right)^p = p y_0 h \left( \frac{y}{y_0} \right). \quad (49)$$

Dabei haben wir  $M/M_0$  mittels (48) auf  $y/y_0$  zurückgeführt; die Funktion  $h(y/y_0)$  ist durch die Funktion  $G$  bestimmt. Die Dispersion hängt also wieder nicht von  $H$  ab, entsprechend unserer Annahme eines konstanten Kraftlinienbildes;  $D(y)$  wird aber

im allgemeinen keinen einfachen Verlauf haben und nicht wie im Fall I proportional  $y$  sein.

Zum Fall II gehört der Massenspektrograph von Aston<sup>7</sup>, sowie die Apparate von Jordan<sup>8</sup> und von Bainbridge und Jordan<sup>9</sup>. Die beiden letzteren unterscheiden sich nur in bezug auf die Filterung, aber nicht durch die Plattenlage und den Ablenkwinkel im Magnetfeld, der zu dem ausgezeichneten Punkt  $Y_0$  führt. Wie von uns a. a. O.<sup>10</sup> näher ausgeführt, gilt für diese beiden Anordnungen an Stelle von (48a, b) speziell

<sup>7</sup> F. W. Aston, Philos. Mag. **38**, 707 [1919]; **39**, 611 [1920]; F. W. Aston u. R. H. Fowler, Philos. Mag. **43**, 514 [1922].

<sup>8</sup> E. B. Jordan, Physic. Rev. **60**, 710 [1941].

<sup>9</sup> K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Physic. Rev.

**50**, 282 [1936]; s. a. T. Asada, T. Okuda, K. Ogata u. S. Yoshimoto, Proc. physico-math. Soc. Japan (3) **22**, 41 [1940]; K. Ogata u. H. Matsuda, Physic. Rev. **83**, 180 [1951].

<sup>10</sup> J. Mattauich, Naturwiss. **39**, 557 [1952].

$$\frac{y}{y_0} = 1 + 2\varrho + \frac{9}{8}\varrho^2 + \frac{9}{8}\varrho^3 + \dots, \quad (50a, b)$$

mit der Abkürzung  $\varrho = (M/M_0)^p - 1$ , wo a)  $p=1$  (Jordan), b)  $p=1/2$  (Bainbridge u. Jordan). Dabei bedeutet  $y$  bzw.  $y_0$  die Entfernung des Meßpunktes bzw. des Punktes  $Y_0$  vom Scheitel  $P_0$  des magnetischen Sektorfeldes von  $60^\circ$  Öffnung, durch den die Verlängerung der Platte geht. Die sich aus (50a, b) ergebenden Koeffizienten der Reihenentwicklungen (15) und (16) sind wieder in Tab. 2 angegeben.

Eine Bemerkung sei noch nachgetragen zu der Frage: Wie müssen die Filterungsbedingungen (41a, b) lauten, damit die Dispersion nach (40) parameterunabhängig ist? Nach (41a, b) ist die Massenskala von der Gestalt  $y = g[\chi(M)/H]$ , wo  $\chi(M)$  die die Filterung beschreibende Funktion ist und  $g = LG$ . Nach Gl. (8) soll aber andererseits gelten  $y = f[M/\psi(H)]$ , also muß  $\chi(M)$  so beschaffen sein, daß für beliebige  $M$  und  $H$

$$f[M/\psi(H)] - g[\chi(M)/H] \equiv 0.$$

Also muß  $\partial(f - g)/\partial M = \partial(f - g)/\partial H = 0$  sein oder ausführlich

$$f' \frac{1}{\psi} - g' \frac{d\chi}{dM} \frac{1}{H} = 0,$$

$$f' \cdot M \frac{d}{dH} \left( \frac{1}{\psi} \right) - g' \cdot \chi \frac{d}{dH} \left( \frac{1}{H} \right) = 0.$$

Damit diese Gleichungen verträglich sind, muß die Determinante verschwinden:

$$\frac{\chi}{\psi H^2} - \frac{M}{\psi^2 H} \frac{d\chi}{dM} \frac{d\psi}{dH} = 0$$

$$\text{oder } \frac{d \ln \chi}{d \ln M} \cdot \frac{d \ln \psi}{d \ln H} = 1.$$

Dies ist nur möglich, wenn

$$\frac{d \ln \chi}{d \ln M} = \text{const} = p \quad \text{oder} \quad \chi = \text{const}' \cdot M^p.$$

Dieses Potenzgesetz ist tatsächlich in unseren Fällen (41a, b) erfüllt ( $p=1$  bzw.  $1/2$ ). Es wäre z. B. nicht erfüllt für Teilchen hoher Geschwindigkeit, die der Energiefilterung unterworfen werden. Die relativistische Form von (40) sowie der Bedingung (41b) für Energiefilterung lautet nämlich

$$y = LG \left( \frac{M v c}{e H L \sqrt{1 - \beta^2}} \right) \text{ sowie } \frac{M v^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} = e T,$$

wo  $\beta = v/c$  und  $M$  die Ruhmasse bedeutet. Nach kurzer Rechnung folgt daraus näherungsweise ( $M c^2 \gg e T$ ),

$$\chi(M) = \frac{c}{e L} \cdot \frac{M v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \approx \frac{c}{L} \sqrt{\frac{T M}{e}} \left( 1 + \frac{1}{4} \frac{e T}{M c^2} \right),$$

also kein strenges Potenzgesetz. Relativistische Korrekturen spielen aber vorläufig in der Massenspektrographie praktisch keine Rolle. Da  $e T = 40 \text{ keV}$  wohl

kaum je überschritten wurde, ist selbst für  $H$ -Ionen ( $M c^2 \approx 1000 \text{ MeV}$ ) das Korrekturglied  $e T / 4 M c^2 \leq 1 \cdot 10^{-5}$ .

3. Die Massenspektrometer: In den letzten Jahren wurden zu Präzisionsmassenbestimmungen auch Massenspektrometer benutzt, d. h. Anordnungen, bei denen der Ionennachweis hinter einem ortsfesten Empfängerschlitze elektrometrisch erfolgt. Hier wird als Meßgröße  $y$  nicht wie bei den im vorigen Abschnitt besprochenen Massenspektrographen eine Länge, sondern eine der anderen in § 1 eingangs aufgeführten Größen zugrunde gelegt, in der Erwartung, dadurch zu höherer Meßgenauigkeit zu kommen.

A) Nier und Mitarb.<sup>11</sup> verändern die charakteristische Spannung  $T$  des elektrischen Ablenkfeldes, die durch den ihr proportionalen Widerstand  $R$  eines Potentiometers gemessen wird. Wir haben also in (41b) jetzt die Koordinate  $y$  des Auffängers konstant zu halten,  $M$  und  $T$  bzw.  $R$  sind die Variablen. Die Massenskala lautet  $MT = \text{const}$  bzw.  $MR = \text{const}$  oder indem wir die Meßgröße  $T$  bzw.  $R$  jetzt wieder mit  $y$  bezeichnen

$$\frac{y}{y_0} = \left( \frac{M}{M_0} \right)^{-1}, \quad (51)$$

d. h. die Meßgröße ist der Masse umgekehrt proportional (reziproke Massenskala). Wir notieren noch (51) mit Benutzung von  $\eta$  und  $\mu$  [s. Gl. (10) und (12)]

$$\eta = y_0 [(1 + \mu)^{-1} - 1], \quad (52)$$

$$\mu = - \frac{\eta}{y_0} \left( 1 + \frac{\eta}{y_0} \right)^{-1} \text{ bzw. } 1 + \mu = \left( 1 + \frac{\eta}{y_0} \right)^{-1}. \quad (53)$$

Die Koeffizienten der zugehörigen Reihenentwicklungen (15) und (16), die aus (44), (45) mit  $p = -1$  folgen sind wieder in Tab. 2 aufgeführt. Da hier die Werte von  $\alpha_{\text{id.}}^{(i)} \neq 0$  sind, wird es sich nach dem in § 3 Gesagten empfehlen, bei der hier besprochenen Anordnung lieber die Reziprokwerte von  $T$  bzw.  $R$  als Meßgröße  $y$  einzuführen, was auf die lineare Skala (46a), (47a) führt.

B) Goudsmit<sup>12</sup> schlug ein „Time-of-Flight“, Massenspektrometer vor, das er mit seinen Mit-

<sup>11</sup> A. O. Nier u. T. R. Roberts, *Physic. Rev.* **51**, 507 [1951]; T. L. Collins, A. O. Nier u. W. H. Johnson jr., *Physic. Rev.* **84**, 717 [1951]; **86**, 408 [1952]; R. E. Halsted, *Physic. Rev.* **88**, 666 [1952].

<sup>12</sup> S. A. Goudsmit, *Physic. Rev.* **74**, 622 [1948].

arbeiten<sup>13</sup> aufstellte. Die Ionenquelle ist hier „gepulst“, d. h. die Beschleunigungsspannung wirkt nur eine kurze, feste Zeit über, die kleiner ist als die Zeit, die die leichtesten Ionen zur Zurücklegung der Beschleunigungsstrecke brauchen. Für alle Ionen ist daher der Impuls  $Mv = P = \text{const}$  und eine Massenanalyse im Magnetfeld kann nicht stattfinden. Trotzdem wird ein solches aus Fokussierungsgründen verwendet. Die Ionen legen Schraubenbahnen zurück, die sich alle auf den gleichen Kreis vom Radius  $r$  projizieren, und treffen nach  $n$  vollen Umläufen den senkrecht unter der Ionenquelle angeordneten Auffänger. Gemessen wird die Flugzeit  $\tau = 2n\pi r/v$  zwischen beiden, die somit der Masse proportional ist mit der Proportionalitätskonstanten  $2n\pi r/P$ . Schreibt man  $y$  statt  $\tau$ , so erhält man wieder die lineare Skala (46a), (47a).

C) Hipple und Mitarb.<sup>14</sup> benutzen in ihrer als „Omeatron“ bekannt gewordenen Anordnung das Zyklotronprinzip, nach welchem nur solche Ionen auf den Auffänger gelangen, für die  $v/r = eH/cM = \omega$  ist, wo  $\omega$  — die Zyklotronfrequenz — die Kreisfrequenz einer Wechselfeldspannung bedeutet, die an ein geeignetes System von Beschleunigungselektroden gelegt wird. Hier ist also  $M\omega = \text{const}$  und es würde die reziproke Massenskala (51) gelten, wenn als Meßgröße  $y$  die Zyklotronfrequenz  $\omega$  genommen wird. Tatsächlich wird jedoch, wenn es sich um kleine Massendifferenzen handelt,  $\omega$  konstant gehalten und dafür die Magnetfeldstärke  $H$  durch Veränderung des ihr proportionalen Stromes in der Feldspule variiert. Damit wird  $M$  proportional  $H$ , was bei Identifizierung von  $H$  mit  $y$  wieder die lineare Skala (46a), (47a) ergibt.

## § 6. Vergleich mit den bisher angewandten Verfahren der Dispersionsbestimmung

Von Aston<sup>15</sup> war das Verfahren eingeführt worden, den Verlauf des Dispersionskoeffizienten entlang der ganzen Platte, d. h. die Funktion  $D(y)$ , experimentell zu bestimmen, indem eine als bekannt vorausgesetzte Massendifferenz (z. B. die der beiden Bromisotope oder die Differenz  $^1\text{H}$  zweier

aufeinanderfolgender Glieder einer Hydridreihe) schrittweise in einer Reihe von Eichaufnahmen durch Variation von  $H$  versetzt wurde. Der  $D$ -Wert aus Gl. (20) wurde gegen  $y$  aufgetragen, das jeweils durch Messung des Abstandes der Mitte des Linienpaares von einem im übrigen beliebigen Bezugspunkt bestimmt wurde. Die Auswertung von Linienpaaren unbekannter Massendifferenz, die durch beliebig starke Veränderung von  $H$  in den Bereich der Platte gebracht worden waren und deren  $y$ -Wert ebenfalls durch eine Abstandsmessung vom Bezugspunkt bestimmt werden mußte, geschah dann mit Hilfe dieser Eichkurve nach Gl. (21). Dabei wurde stillschweigend angenommen, daß  $D$  unabhängig vom Parameter  $H$  sei. Dieses Verfahren wurde bis 1938 unbedenklich von Bainbridge u. Jordan<sup>16</sup> sowie von dem einen von uns<sup>17</sup> übernommen, wobei lediglich bei der Bestimmung von  $D$  und  $\mu$  die verbesserten Gln. (24) und (25) Verwendung fanden; es wird auch heute noch von Ogata und Mitarb.<sup>18</sup> geübt.

Dempster<sup>19</sup> hat bei seinen Messungen der schweren Elemente wohl als erster die Gepflogenheit eingeführt, die in gleicher Weise auch von seinen Schülern<sup>20</sup> gehandhabt wurde, für die Auswertung der Massendifferenz  $M - M_0$  eines Dubletts den Abstand  $\eta_1$  einer Dispersionslinie  $M_1$  der gleichen Aufnahme auszumessen. Aus  $\eta_1$  und  $\mu_1$  wird mittels der idealen Massenskala (46b) der Dispersionskoeffizient berechnet. Statt (46b) kann man auch Gl. (22) heranziehen, wobei auch im quadratischen Glied  $D^*$  statt  $D$  geschrieben wird, und aus ihr  $D^*$  berechnen. Damit wird nach der inversen Idealskala (47b) unter Weglassung des quadratischen Gliedes, m. a. W. nach Gl. (21), aus dem gemessenen Abstand  $\eta$  der Dublettlinien die Differenz der Packungsanteile  $\mu$  bestimmt. In der Regel wurden für  $M_0$  und  $M_1$  zwei um zwei Masseneinheiten unterschiedene Isotope verwendet und  $|M_1 - M_0| = 2$  gesetzt; außerdem wurden statt der genauen Massen  $M$  die ganzen Massenzahlen  $A$  benutzt. Da eine Genauigkeit von nur 1% verlangt wird, ist beides unbedenklich. Auch der von uns diskutierte, aus der Differenz des wirklichen Wertes von  $\alpha^{(1)}$  und sei-

<sup>13</sup> P. I. Richards, E. E. Hays u. S. A. Goudsmit, Physic. Rev. **84**, 824 [1951]; **85**, 630 [1952].

<sup>14</sup> J. A. Hipple, H. Sommer u. H. A. Thomas, Physic. Rev. **76**, 1877 [1950]; H. Sommer, H. A. Thomas u. J. A. Hipple, Physic. Rev. **82**, 697 [1951].

<sup>15</sup> S. z. B. F. W. Aston, Nature [London] **137**, 357 [1936].

<sup>16</sup> S. z. B. E. B. Jordan u. K. T. Bainbridge, Physic. Rev. **50**, 98 [1936].

<sup>17</sup> S. z. B. J. Mattauch, Physic. Rev. **50**, 617 [1936].

<sup>18</sup> S. z. B. K. Ogata u. H. Matsuda, Physic. Rev. **83**, 180 [1951].

<sup>19</sup> A. J. Dempster, Physic. Rev. **53**, 64 [1938].

<sup>20</sup> A. C. Graves, Physic. Rev. **55**, 863 [1939]; H. E. Duckworth, Physic. Rev. **62**, 19 [1942].

nem Idealwert entspringende systematische Fehler  $(\alpha^{(1)} - \alpha_{\text{id}}^{(1)}) \cdot \mu_1$  spielt hier sicher keine Rolle, da bei schweren Elementen  $\mu_1$  stets sehr klein ist.

Um eben diesen Fehler bei leichten Massen zu eliminieren, benutzte Jordan<sup>21</sup> bei der Auswertung von Dublettmessungen bei  $A = 14$  und  $16$  zwei zu  $M_0$  in bezug auf die relative Massendifferenz symmetrische Dispersionslinien ( $\mu_1 = -\mu_2$ ) und berechnete  $\mu$  nach Gl. (22) mit Verwendung des Dispersionskoeffizienten aus (28'). Das gleiche Verfahren wurde von dem einen von uns und Ewald<sup>22</sup> bei einer Dublettmessung bei  $A = 27$  sowie von Ewald<sup>23</sup> bei seinen ersten Dublettmessungen ( $A = 13$  und  $15$ ) angewandt.

In seinen letzten beiden Arbeiten kehrt Ewald<sup>24</sup> wieder zu dem Dempsterschen Verfahren der einen Dispersionslinie zurück. Auch der Dispersionskoeffizient wird von ihm nach der schon von Graves<sup>20</sup> angegebenen Formel berechnet mit dem einzigen Unterschied, daß Ewald statt der Massenzahlen die genauen Massen  $M_0$  und  $M_1$  einsetzt. Bei der Berechnung der Massendifferenz  $M_0 \cdot \mu$  von Dubletts berücksichtigt Ewald noch das quadratische Glied der Idealskala (47 b), d. h. er benutzt Gl. (22). Bei der hohen, von Ewald nun beanspruchten Genauigkeit — der von ihm angegebene Fehler beträgt z. Tl. nur  $0,03\%$  — wird der von uns im ersten Abschnitt von § 3 besprochene systematische Fehler besonders bei kleinen Massen bereits merklich. Deshalb hat Ewald zur Auswertung von Dubletts bei kleinen Massenzahlen (d. h. großem  $\mu_1$ ) mit Hilfe einer Hydridreihe auf besonderen Eichaufnahmen die kleinen Abweichungen von  $D$  und  $\alpha^{(1)}$  von ihren Idealwerten  $\frac{1}{2} y_0$  resp.  $\frac{1}{4}$  in einer allerdings wenig durchsichtigen Weise bestimmt und bei der Berechnung der Massendifferenzen berücksichtigt. Die Herstellung der Eichaufnahmen erfordert natürlich eine Veränderung des Parameters  $H$ ; den dadurch bedingten Fehler möchten wir mit Ewald nicht für erheblich halten. Wichtig ist aber, daß zwischen den Eichaufnahmen und den Meßaufnahmen keine Änderungen an der Justierung der Apparatur vorgenommen werden. Denn diese verändern natürlich die Plattenlage und damit den Wert der Differenz  $(\alpha^{(1)} - \alpha_{\text{id}}^{(1)})$ , die im wesentlichen

davon herrührt, daß die Verlängerung der Platte nicht genau durch den Eintrittspunkt der Strahlen in das Magnetfeld geht.

Bei den eigentlichen Massenspektrographen können stets nur Differenzen  $\eta$  der Meßgröße  $y$  bestimmt werden, da der Anfangspunkt für die Zählung von  $y$  (z. B. der Eintrittspunkt der Strahlen in das Magnetfeld) nicht auf der Platte markiert werden kann und daher der direkten Messung nicht zugänglich ist. Im Gegensatz dazu wird bei den verschiedenen Arten von Massenspektrometern der Gesamtbetrag der Meßgröße  $y$  gemessen. Nier und Mitarb.<sup>11</sup> nehmen daher ohne Messung einer Dispersionslinie an, daß der Dispersionskoeffizient den aus der idealen Massenskala (51) oder (52) mit Hilfe von (5) folgenden oder aus Gl. (44) sofort ablesbaren Wert  $D = -y_0 = -1/R_0$  habe. Durch Kontrollmessungen des „Abstandes“  $\eta_1$  zweier aufeinander folgender Glieder einer Hydridreihe überzeugen sich die Autoren allerdings davon, daß mit diesem Idealwert von  $D$  immer wieder nach Gl. (21) der der Wasserstoffmasse entsprechende Wert von  $\mu_1$  erhalten wird, resp. daß der über mehrere Monate und viele Einzelmessungen erstreckte Mittelwert von  $^1\text{H}$  nicht um mehr als  $0,03\%$  von der als richtig vorausgesetzten Zahl  $1,00814$  abweicht. Die Dublettwerte, für die etwa die gleiche Genauigkeit beansprucht wird, damit zu korrigieren, halten Nier und Mitarb. somit für überflüssig. Eine Bestimmung der Abweichung von  $\alpha^{(1)}$  von seinem Idealwert  $0$  durch Messung einer zweiten Dispersionslinie wird nicht vorgenommen.

Dagegen sind Goudsmit und Mitarbb.<sup>13</sup> gezwungen, ihre Massenskala mit Hilfe von Dispersionslinien experimentell zu bestimmen. Sie benutzen Ionen von extrem niedriger Energie ( $10-15$  eV), so daß geringe, immer vorhandene und zeitlich schwankende Störfelder die Verwendung der idealen Skala (46 a) ziemlich illusorisch machen. Allerdings entwickeln die Verfasser nicht nach (15), sondern setzen ihre Massenskala in der Form an  $y = aM \cdot (1 + \varepsilon_1 M + \varepsilon_2 M^2)$ , also als Taylor-Reihe ohne konstantes Glied. In unserer Sprache bedeutet dies, daß als Bezugslinie  $y_0 = 0$  gewählt und die zugehörige Masse  $M_0 = 0$  angenommen wird; mit dieser

<sup>21</sup> E. B. Jordan, *Physic. Rev.* **58**, 1009; **60**, 710 [1940].

<sup>22</sup> J. Mattauch u. H. Ewald (siehe S. Flügge u. J. Mattauch, *Physik. Z.* **44**, 181 [1943]).

<sup>23</sup> H. Ewald, *Z. Naturforschg.* **1**, 131 [1946]. Die dort aus einem ersten Manuskript der vorliegenden

Arbeit zitierte Formel unterscheidet sich von Gl. (22) kombiniert mit Gl. (28') nur um ein  $a_{\text{id}}^{(2)}$  enthaltendes Glied, das kleiner ist als der von Ewald angegebene Fehler von nur etwa  $0,1\%$ .

<sup>24</sup> H. Ewald, *Z. Naturforschg.* **5a**, 1 [1950]; **6a**, 293 [1951].



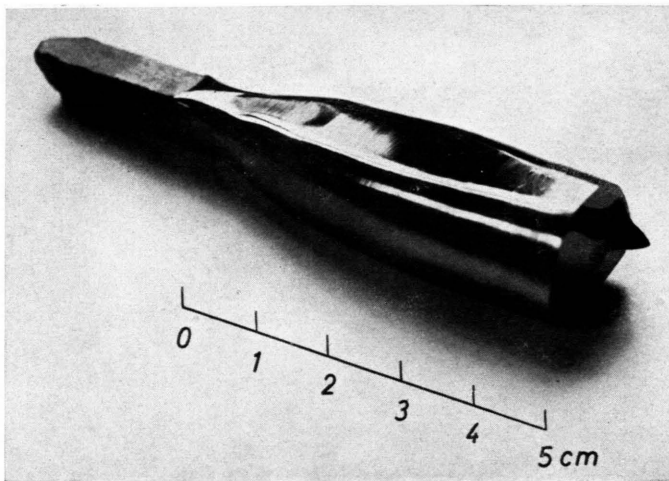


Abb. 2. InSb-Stab (einkristallin).

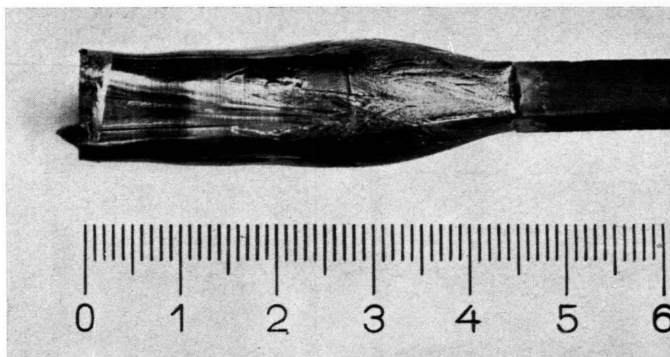


Abb. 3. AlSb-Stab (polykristallin).

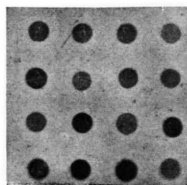
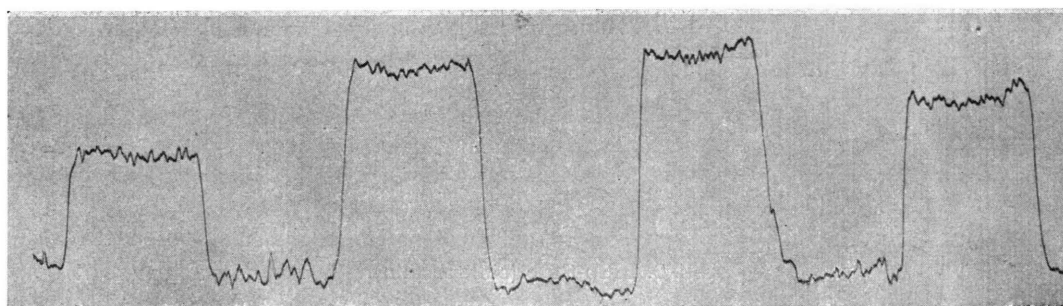


Abb. 3. Ansicht der Kernphotoplatte nach der Neutroneneinwirkung (natürliche Größe).



Probe Nr. 1 8 9  $x_1$

Abb. 4. Teil der Photometerkurve.

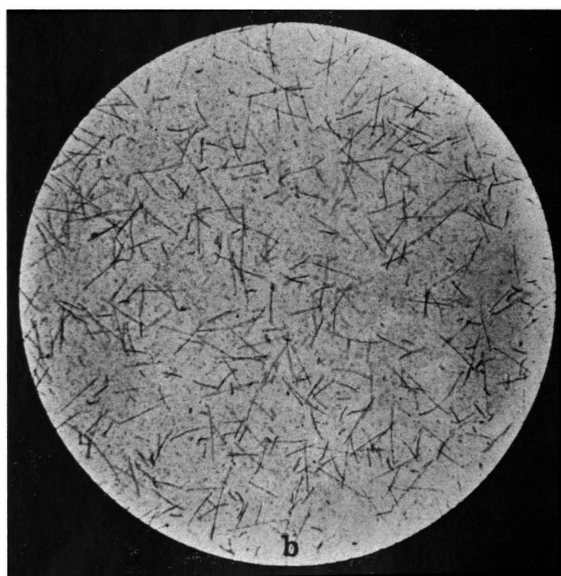
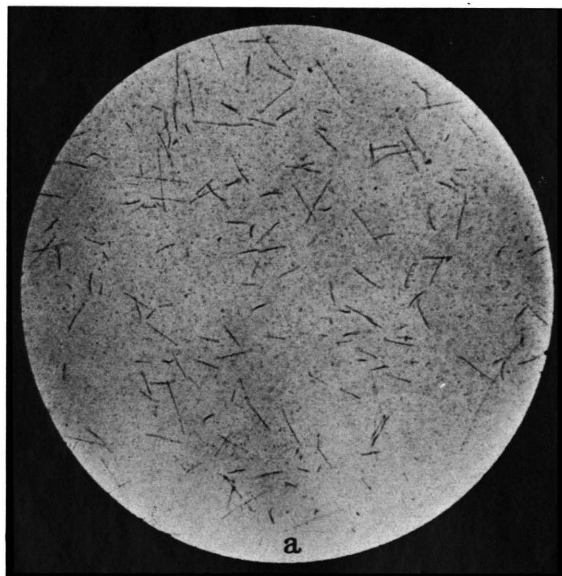


Abb. 6. Mikrophotographien von Tritium- und  $\alpha$ -Spuren in einer Kernemulsion (Ilford C2) (unter identischen Bedingungen bestrahlt): a) normales  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; b) Probe Nr. 9. Die maximale Reichweite der Tritium-(2,7 MeV)-Spur in der Emulsion beträgt ca.  $36 \mu$ , während dem  $\alpha$ -Strahl (2,05 MeV) nur eine maximale Reichweite von  $6,6 \mu$  zukommt. 300-fache Vergrößerung.

Annahme wird dann unsere Gl. (11) mit dem Goudsmitschen Ansatz identisch und sein Koeffizient  $a$  fällt zusammen mit unserem Koeffizienten  $D/M$ , genommen für den Grenzwert  $M = 0$ . Dadurch genügen schon 3 Dispersionslinien zur Bestimmung der 3 Koeffizienten  $a$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ . Die durch die beiden letzteren bedingten Korrekturen an der idealen Skala machen nach Angabe der Autoren bei den Massen der Pb-Isotope bereits ein Vielfaches des angegebenen Fehlers aus.

Der Goudsmitsche Ansatz kann vielleicht durch die Bemerkung begründet werden, daß für verschwindende Masse die Flugzeit exakt gegen 0 gehen soll. Wir würden aber gleichwohl unseren Ansatz (15), der sich nur auf Differenzen von  $y$ - und  $M$ -Werten bezieht und also das konstante Glied in der Taylor-Reihe nicht spezialisiert, auch im Falle des Flugzeit-Masspektrometers für den angemesseneren halten, weil die Masse  $M = 0$  doch ganz außerhalb des experimentell zugänglichen Bereiches liegt.

## Ein einfaches radiometrisches Verfahren zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Lithium-Salzen

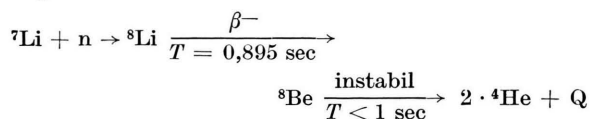
Von WILFRID HERR

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **8a**, 305—307 [1953]; eingegangen am 20. März 1953)

Es wird eine Methode zur Bestimmung der Isotopenhäufigkeiten beim Lithium beschrieben, die darauf beruht, daß die zu untersuchende Lithium-Probe als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  neben Eichproben in Gegenwart einer Kernphotoplatte mit Neutronen bestrahlt wird, worauf die Platte entwickelt und photometriert wird.

Es besteht bekanntlich die Möglichkeit, die bei der Reaktion  ${}^6\text{Li} (n, \alpha) {}^3\text{H}$  ausgesandten  $\alpha$ - und  ${}^3\text{H}$ -Teilchen als Kernspuren in photographischem Material nachzuweisen<sup>1</sup>. Wir haben auf diesen Vorgang eine Methode zur Isotopen-Häufigkeitsmessung beim Li gegründet. Die zu untersuchende Li-Probe wird als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  neben Eichproben in Gegenwart der Kernphotoplatte einem Neutronenfluß ausgesetzt, worauf die Platte entwickelt und die Zahl der entstandenen Spuren nachgewiesen wird. Die zugleich ablaufende Reaktion



liefert vergleichsweise vernachlässigbar wenig  $\alpha$ -Spuren, da ihr Wirkungsquerschnitt etwa 2000-mal kleiner ist als derjenige der erstgenannten Reaktion<sup>2</sup>.

Zur Prüfung der Methode standen uns natürliches Li und eine Li-Probe zur Verfügung, deren  ${}^6\text{Li}$ -Gehalt massenspektrometrisch zu  $17,8 \pm 0,2\%$  be-

stimmt worden war<sup>3</sup>. Aus diesen beiden Proben wurde durch Mischung ein Eichsatz von Proben hergestellt mit folgender Zusammensetzung:

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% ${}^6\text{Li}$	7,4	8,2	9,0	9,8	11,4	13,0	14,7	16,3	17,8

Diese Proben wurden zusammen mit 2 Proben unbekannter Zusammensetzung in Form eines Quadrates angeordnet, wobei zur Kontrolle des Neutronenflusses Proben natürlicher Zusammensetzung 6-fach eingesetzt wurden gemäß folgendem Schema:

(2)	(1)	(3)	( $x_2$ )
(5)	(1)	(4)	(1)
(1)	(6)	(1)	(7)
( $x_1$ )	(9)	(8)	(1)

<sup>1</sup> G. R. Keepin u. J. H. Roberts, *Physic. Rev.* **76**, 154 [1949]; *J. sci. Instruments* **21**, 163 [1950].

<sup>2</sup> Nucl. Data. U.S. Nat. Bur. of Standards 1950.

<sup>3</sup> Die angereicherte  ${}^6\text{Li}$ -Probe hat uns Herr Dr.

A. Klemm durch Schmelzelektrolyse<sup>4</sup> hergestellt, und die massenspektrometrische Analyse wurde von Herrn Doz. Dr. H. Hintenberger ausgeführt. Beiden Herren sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

<sup>4</sup> A. Klemm, *Z. Naturforschg.* **6a**, 612 [1951].