

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 , ε_1 , ε_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

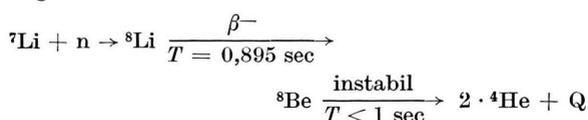
VON WILFRID HERR

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 Li_2CO_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 α - und ${}^3\text{H}$ -Teilchen als Kernspuren in photographischem Material nachzuweisen¹. Wir haben auf diesen Vorgang eine Methode zur Isotopen-Häufigkeitsmessung beim Li gegründet. Die zu untersuchende Li-Probe wird als Li_2CO_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 α -Spuren, da ihr Wirkungsquerschnitt etwa 2000-mal kleiner ist als derjenige der erstgenannten Reaktion².

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 war³. 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)

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

² *Nucl. Data. U.S. Nat. Bur. of Standards* 1950.

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

A. Klemm durch Schmelzelektrolyse⁴ hergestellt, und die massenspektrometrische Analyse wurde von Herrn Doz. Dr. H. Hintenberger ausgeführt. Beide Herren sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

⁴ A. Klemm, *Z. Naturforschg.* **6a**, 612 [1951].



Experimentelles:

Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung.

Die Neutronen wurden durch die Kernreaktion ${}^9\text{Be}(d, n){}^{10}\text{B}$ mit der Hochspannungsanlage (1,2 MeV) des Instituts erzeugt. Die vom Be-Auffänger emittierten Neutronen (Äquivalent von etwa 5 kg Ra-Be) werden durch Paraffin verlangsamt. Der lichtdicht abgeschlossene Kasten enthält die Li_2CO_3 -Proben und die Kernphotoplatte. Die Li-Proben sind in kleine Eisenringe eingepreßt und liegen innerhalb eines Plexiglasgitters frei auf der Photoschicht. Der Bleiblock von $50 \times 50 \times 50$ mm dient zur Abschirmung von γ -Strahlung. Der Abstand der punktförmig angenommenen Neutronenquelle zu den Li-Proben beträgt ca. 23 cm; er ist demzufolge groß genug, um geringe geometrisch bedingte Abweichungen der Neutronenintensität in den auf ca. 6 cm^2 verteilten Proben vernachlässigbar klein werden zu lassen.

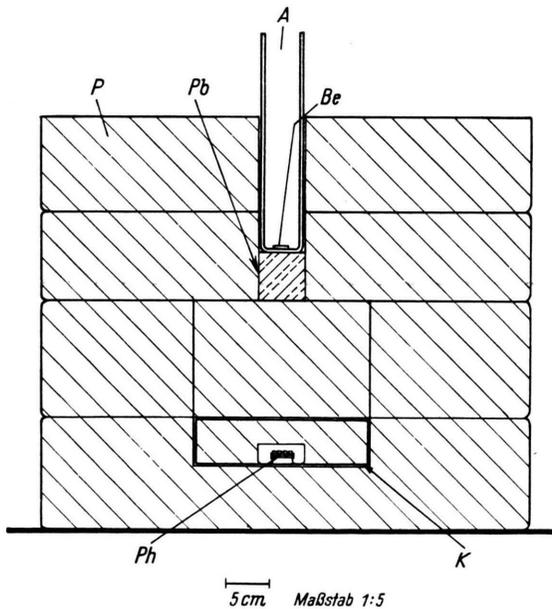


Abb. 1. Experimenteller Aufbau. Ph Photoplatte mit 16 Lithiumproben, K lichtabgedichteter Kasten, P Paraffin, A Auffänger vom Neutronengenerator, Be Metall, Pb Blei.

Nach Vorversuchen erwies es sich, daß von den Li-Verbindungen nur das Li_2CO_3 für die vorliegende Untersuchung geeignet war. Fast alle anderen Li-Salze sind stark hygroskopisch und geben Anlaß zu chemischen Reaktionen mit der hochempfindlichen Photoemulsion. Die Li-Salze wurden daher in das Carbonat übergeführt und dieses durch zweimalige Kristallisation gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Darauf wurde die Substanz mittels eines gut passenden Stempels in kleine, zu diesem Zweck fest auf eine polierte

* Abb. 3 u. 4, s. Tafel S. 304 b.

Stahlplatte aufgespannte Zylinder von $2,5 \text{ mm } \varnothing$ eingehämmert. Jeder Zylinder enthielt etwa 7–10 mg Li_2CO_3 , also eine Menge, die bereits im Bereich der „unendlichen Schicht“ liegt. Um einen innigen Kontakt zwischen den Li-Proben und der Photoschicht zu gewährleisten, wurden die Eisenzyklen so in einem Plexiglasrahmen frei aufgehängt, daß diese beim Aufsetzen des Rahmens auf die Photoplatte durch die eigene Schwere auf der Emulsion standen. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, die auf mechanischen Druck sehr empfindlich ansprechende Photoemulsion während des Aufsetzens nicht zu verletzen. Die Gestalt der Eisenzyklen sowie deren Halterung sind auf Abb. 2 angegeben.

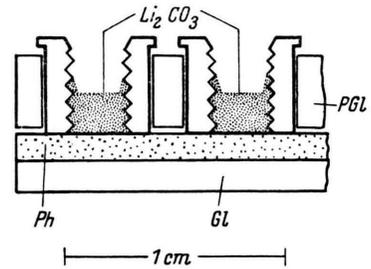


Abb. 2. Gestalt und Halterung der kleinen Eisenzyklen zur Aufnahme des Lithiumcarbonats. Ph Photoschicht, Gl Glas, PGL Plexiglas.

Die optimale Neutronen-Bestrahlungszeit betrug $2\frac{1}{2}$ –3 Minuten. Sofort nach der Bestrahlung wurde die Photoplatte nach den angegebenen Vorschriften entwickelt, fixiert und an der Luft getrocknet, wobei sich Abb. 3* ergab. Mit einem Zeiß-Photometer wurden nunmehr die Schwärzungspunkte ausphotometriert. Das Gerät registriert so empfindlich, daß selbst mikroskopisch kleine Fehlerstellen und Kratzer in der Emulsion noch wahrgenommen werden. Abb. 4* zeigt einen Photometerausschnitt.

Aus den Photometerkurven wurde die relative Schwärzung der einzelnen Proben bestimmt. Diese ist definiert als der Quotient des Abstandes zwischen dem Plateau und dem Untergrund und des Abstandes zwischen der Marke der totalen Schwärzung und dem Untergrund. Es zeigte sich, daß die relativen Schwärzungen der 7 natürlichen Proben nur Abweichungen von $\pm 2\%$ aufwiesen, woraus zu schließen war, daß der Neutronenfluß im Bereich des Probenvierecks genügend konstant war. Die gemessenen relativen Schwärzungen der Eichproben wurden nun gemäß Abb. 5 als Funktion der bekannten ${}^6\text{Li}$ -Häufigkeiten aufgetragen. Wie man sieht, läßt sich eine glatte Kurve durch diese Punkte ziehen, wodurch dann auch für die unbekanntenen Proben interpoliert werden konnte.

Genauigkeit:

Die Probe x_1 , deren Konzentration an ${}^6\text{Li}$ -Isotop massenspektrometrisch zu $11,55 \pm 0,2\%$ festgelegt war, wurde zu $11,7 \pm 0,3\%$ bestimmt. Die unbekannte Probe x_2 sollte nach dem Herstellungsverfahren eine Anreicherung von ${}^6\text{Li}$ zeigen. Als Grund für die hier gefundene Abreicherung wurde

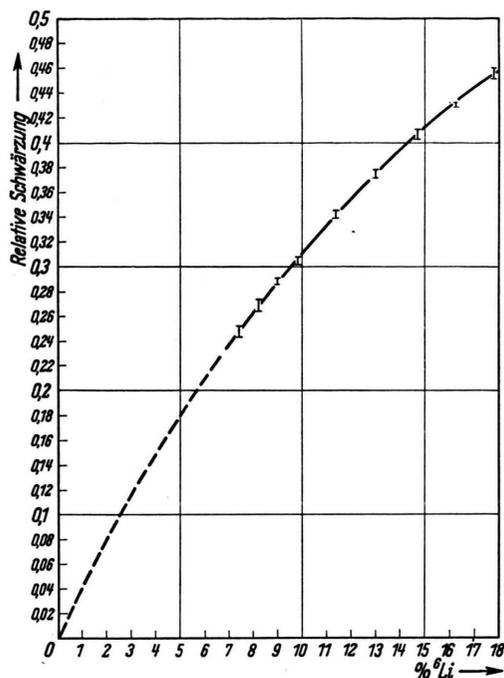


Abb. 5. Relative Schwärzung gegen ${}^6\text{Li}$ -Konzentration.

nachträglich erkannt, daß die Probe mit Na verunreinigt war. Hieraus wird deutlich, daß bei dem Verfahren absolute chemische Reinheit des Li_2CO_3 vorausgesetzt werden muß. Ein Vorteil der Methode ist es, daß sie unabhängig von der nicht immer gleichbleibenden Beschaffenheit des Photomaterials ist und auch kleine Unterschiede im Entwicklungsprozeß nicht stören können, da zugleich mit der

zu messenden Probe jeweils die Eichproben aufgenommen werden. Bei unserer vorläufigen Erprobung der Bestimmungsmethode haben wir bei der prozentualen Häufigkeit von ${}^6\text{Li}$ eine Genauigkeit von $\pm 3\%$ erreicht. Es erscheint durchaus möglich, die Genauigkeit noch zu steigern.

Neben der photometrischen kommt auch eine mikroskopische Auszählung der Spuren in Frage. Abb. 6* zeigt 2 Mikrophotographien, die zu diesem Zweck gemacht wurden. Da eine große Zahl von Spuren gezählt werden muß, wenn der statistische Fehler herabgedrückt werden soll^{5,6}, scheint uns die photometrische Methode empfehlenswerter zu sein, insbesondere auch deshalb, weil die Zählung recht mühsam und mit subjektiven Fehlern belastet ist.

Die Methode wurde auch mit einem 200-mg-Ra-Be-Präparat als Neutronenquelle ausprobiert. Leider stört hier trotz Abschirmung mit einem 5 cm starken Bleikegel (zwischen Quelle und Li-Proben) die starke, durchdringende γ -Strahlung des Ra-Präparates so beträchtlich, daß ein Photometrieren der Schwärzung nicht möglich war. Bei Verwendung einer sog. Polonium-Neutronenquelle⁷, die den Vorzug besitzt, fast keine γ -Strahlung auszusenden, dürfte allerdings die Li-Isotopenbestimmung nach dem angegebenen Verfahren auch durchführbar sein.

Es soll zum Schluß noch darauf hingewiesen werden, daß die Arbeitsmethode auch für einen empfindlichen und schnellen analytischen Nachweis des Li (und auch des Bor) in den verschiedensten Materialien, beispielsweise in Gläsern und Metallen geeignet ist^{8,9}. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Herrn Direktor Prof. Dr. J. Mattauch danke ich für sein stetes Interesse an der Arbeit. Frau I. Hellfritz und Herrn F. Everling bin ich für ihre Hilfe, insbesondere für die Aufnahme der Photometerkurven zu großem Dank verpflichtet, ebenso Herrn Doz. Dr. A. Flammersfeld für die Durchführung der Bestrahlungen mit der Hochspannungsanlage des Institutes.

* Abb. 6, s. Tafel S. 304 b.

⁵ H. v. Butlar u. F. G. Houtermans, Naturwiss. 17, 400 [1950].

⁶ Faraggi, Thèses, Paris (1950).

⁷ Po ist heute relativ billig durch die Atomkernreaktion ${}^{209}\text{Bi} (n, \gamma) {}^{210}\text{Bi} \xrightarrow{\tau} \text{Po} (T = 140\text{d})$ erhältlich.

⁸ M. Hillert, Nature [London] 168, 39 [1951].

⁹ E. Picciotto u. M. van Styvendal, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 855 [1951].