

## Eine thermische Ionenquelle für Lithium

Von K. HABFAST

Institut für Bodenkunde, München

(Z. Naturforsch. 15 a, 273—274 [1960]; eingegangen am 24. Januar 1960)

Die Messung der Isotopenhäufigkeit von Lithium mit einer thermischen Ionenquelle macht bekanntlich erhebliche Schwierigkeiten. Das geht schon daraus hervor, daß die Werte für die Isotopenzusammensetzung natürlichen Lithiums bei den einzelnen Autoren so verschieden sind, daß man die Abweichungen nicht mit den jeweils verwendeten, unterschiedlichen Ausgangsproben erklären kann. Die Ursache dieser Abweichungen läßt sich unter Verwendung eines einmal vorgegebenen Standard-Lithiums leicht nachweisen; das gemessene  $^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ -Verhältnis hängt von der Ionenquellenkonstruktion ab. Der größte Fehler bei der Lithium-Messung wird durch die Fraktionierung der beiden Isotope während der Verdampfung verursacht.

Versucht man, das z. B. als  $\text{LiCl}$  vorliegende Lithium durch Verdampfen von einem Wolframfaden (oder von einer Platte<sup>1)</sup>) zu ionisieren, so findet man eine starke Fraktionierung (Abb. 1), die von Probe zu Probe nicht genau reproduziert werden kann, so daß eine Extrapolation auf den Zeit-Nullpunkt ungenau wird. Die Fraktionierung ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der jeweils gewählten Lithiumverbindung (z. B.  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ) und hängt davon ab, in welcher Weise die Substanz auf das Ionisierungsbauwerk gebracht wird. Für das Isotopenverhältnis erhält man Werte zwischen 11,5 und 11,7.

Trennt man Ionisierungsort und Verdampfungsstelle, wie es z. B. in der Thermionenquelle von INGHRAm und CHUPKA<sup>2</sup> der Fall ist, dann findet man eine wesentliche Erniedrigung der Fraktionierung (Abb. 1), die im übrigen vom Abstand der beiden Fäden in der Quelle beeinflußt wird. Bei kleinem Abstand (3—5 mm) hängt

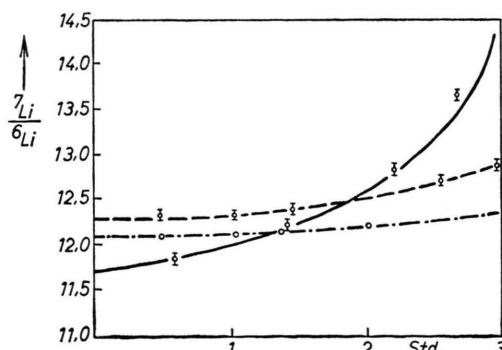


Abb. 1. Fraktionierungseffekte. —— Frakt. mit Einfadenquelle; - - - Frakt. mit Zweifadenquelle (2); - - - - Frakt. mit Zweifadenquelle.

<sup>1</sup> A. K. BREWER, J. Chem. Phys. 4, 350 [1936].

<sup>2</sup> M. G. INGHRAm u. W. A. CHUPKA, Rev. Sci. Instrum. 24, 518 [1953].

die Verdampfungsrate noch sehr stark von der (notwendig sehr hohen) Ionisierungstemperatur ab. Einerseits ist dadurch der Ionisierungsfaden nicht bedeckungsfrei, was die Ionenausbeute herabsetzt, andererseits findet man Ionenstromschwankungen, die von Änderungen der Verdampfungsgeschwindigkeit herrühren. Die Größe dieser Schwankungen kann durch die Art und Weise, wie die Lithiumverbindung auf den Verdampfungsfaden gebracht wird, beeinflußt werden.

Um konstantere Intensität zu erhalten, kann man Ionisierungs- und Verdampfungsfaden relativ weit auseinandersetzen. Der größte von uns erprobte Abstand war 35 mm. In diesem Fall ist aber die Ionenausbeute aus geometrischen Gründen sehr gering und der Memory-Effekt groß. Durch Verwendung einer schweren Lithiumverbindung ist es mit dieser Anordnung jedoch möglich, die Fraktionierung während der Meßzeit innerhalb der Meßgenauigkeit zu halten. Macht man die gesamte Ionisierungs- und Verdampfungszone austauschbar, dann ist eine solche Konstruktion für Routine-Messungen sehr gut geeignet. Als  $^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ -Verhältnis erhält man einen Wert von etwa  $12,10 \pm 0,06$ .

Zu einer Ionenquelle mit guter Ionenausbeute und Konstanz, kleinem Memory-Effekt und geringster Fraktionierung gelangt man, wenn man nach Abb. 2 die Verdampfungszone in weitem Abstand vom Ionisierungsfaden hält und den Lithiumdampf durch ein Röhrchen auf den Ionisierungsfaden lenkt. Ionenquellen ähnlicher Konstruktion wurden schon mehrfach beschrieben<sup>3—5</sup>.

Das Röhrchen erfüllt hier hauptsächlich zwei Aufgaben: Einerseits wird die Entnahme klein gehalten, was sich günstig auf die Herabsetzung der Fraktionierung auswirkt. Andererseits werden Verdampfungsstöße gedrosselt, woraus ein konstanter Ionenstrom resultiert.

Das Röhrchen aus V4A-Stahl ist etwa in der Mitte mit einer gut wärmeleitenden Halterung befestigt. Das dem Ionisierungsfaden zugewandte und von ihm mit erhitzte dünnwandige Ende des Röhrchens hat eine

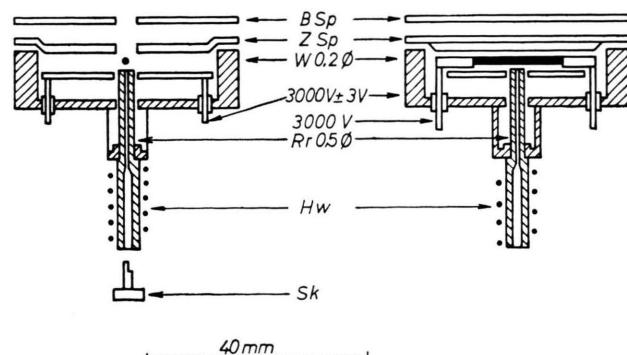


Abb. 2. Ionenquelle. BSp Beschleunigungsspannung; ZSp Ziehspannung; W Wolfram; Rr Reaktionsraum; Hw Heizwicklung; Sk Substanzküvette.

<sup>3</sup> P. B. MOON u. M. L. E. OLIPHANT, Proc. Roy. Soc., Lond. A 137, 463 [1932].

<sup>4</sup> P. KECK u. L. B. LOEB, Rev. Sci. Instrum. 4, 486 [1933].

<sup>5</sup> H. HINTENBERGER u. C. LANG, Z. Naturforsch. 11 a, 167 [1956].



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 digitized 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.

Temperatur von etwa 800 °C, wodurch eine Kondensation von Dampfmolekülen verhindert werden soll. In der Umgebung der Halterung findet man einen Temperatursprung von 250°. Die Substanzküvette ist aus Platin. Die Konstanz der Verdampfung und auch die Fraktionierung hängt in gewissen Grenzen von der eingesetzten Substanzmenge ab. Als günstig haben sich etwa 0,1 mg LiCl erwiesen.

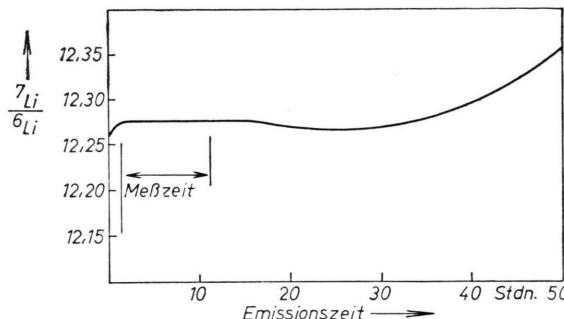


Abb. 3. Fraktionierungseffekt der beschriebenen Ionenquelle.

Bei der Ausführung der Messung wird zuerst der Ionisierungsfaden eingeschaltet und so geheizt, daß am Ionen-auffänger ein Wolframionenstrom von 2 bis  $3 \cdot 10^{-15}$  A gemessen werden kann. Man beobachtet dann auch einen starken Li-Ionenstrom, der jedoch schnell abnimmt. Der Heizstrom des Wolframfadens (0,2 mm  $\varnothing$ ) soll auf 0,1% konstant sein<sup>6</sup>.

Nach Einschalten der Substanzheizung nimmt die Emission wieder zu und bleibt nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts konstant.

Zur Vermeidung eines Memory-Effekts wird das Röhrchen nach jeder Messung 1/2 Stde. in 0,1 n-HCl und 1 Stde. in dest. Wasser ausgekocht, anschließend bei 700 °C geglüht. Die Substanzküvette wird in der

Bunsenflamme ausgeglüht. Für Routinemessungen ist es zweckmäßig, mehrere Röhren zu benutzen.

Beim Einstellen der Spannungen in der Ionisierungszone ist darauf zu achten, daß der vom Faden abfließende Elektronenstrom klein bleibt, damit er die Ionenoptik nicht verzerrt. Die Spannungen sollten außerdem so klein sein, daß keine Stoßionisation möglich ist.

Abb. 3 gibt das Ergebnis eines Emissionsversuches zur Untersuchung der Fraktionierung wieder. Während des ganzen Versuchs wurde an der Ionenquelleneinstellung nichts geändert. Die Emission blieb dabei auf 10% konstant. Tab. 1 gibt einige Meßwerte von Normal-lithium (aus Tabakasche) wieder, die im Verlauf von Routinemessungen an angereicherten Proben gewonnen wurden und als Standard dienten. Der angegebene Fehler ist die Standard-Abweichung.

Datum	$\frac{6\text{Li}}{7\text{Li}}$
19. 4. 58	$12.27 \pm 0.02$
26. 4. 58	$12.29 \pm 0.03$
8. 5. 58	$12.27 \pm 0.03$
16. 5. 58	$12.23 \pm 0.03$
23. 5. 58	$12.27 \pm 0.03$
29. 5. 58	$12.27 \pm 0.03$

Tab. 1.  
Messung von Normal-lithium (aus Tabakasche).

Die Ionenquelle war in ein Atlas-CH3-Massenspektrometer eingebaut, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

Herrn Dr. W. HERZOG, der seit einiger Zeit mit dieser Ionenquelle arbeitet, danke ich für wertvolle Anregungen, ebenso Herrn K. KRÄUTLE.

<sup>6</sup> K. HABFAST, Elektronik 8, 320 [1959].

### Das Mikrowellenspektrum des Methanols von 9 bis 16 GHz, aufgenommen mit einem Carcinotron als Strahlungsquelle

Von H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER und W. MAIER

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.  
(Z. Naturforsch. 15 a, 274—275 [1960]; eingegangen am 1. Februar 1960)

Die im Mikrowellengebiet liegenden Linien des Methanols entstehen durch die Wechselwirkung zwischen der freien Rotation des gesamten Moleküls und der partiell behinderten, inneren Rotation (Torsionsschwingung) der dipolmomentbehafteten OH-Gruppe im dreizählig-symmetrischen Hinderungspotential der  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Methanol darf wohl als das mikrowellenspektroskopisch am eingehendsten untersuchte Molekül dieser Art gelten.

Wir haben einige neue Linien des Methanols im Frequenzgebiet zwischen 9 und 16 GHz aufgefunden und vermessen. Die Messungen erfolgten mit einem STARK-

Effekt-Spektrometer konventioneller Bauart. Die Rechteck-Modulationsfrequenz betrug 10,6 kHz. Als Strahlungsquelle diente ein Carcinotron CO 421 der Firma CSF, das den Bereich von 8 bis 16 GHz überdeckt. Ein Carcinotron eignet sich dank seiner einen weiten Frequenzbereich annähernd linear überstreichenden, einparametrischen, d. h. rein elektronischen Durchstimmbarkeit — alles Eigenschaften, die es dem Reflexklystron voraus hat — vorzüglich als Strahlungsquelle für einen Mikrowellenspektrographen. Da es aber eine um den Faktor 3 bis 10 höhere Modulationsempfindlichkeit (Frequenzänderung pro Spannungsänderung an der frequenzbestimmenden Elektrode) aufweist als das Reflexklystron, benötigt es ein besonders gut stabilisiertes Speisegerät. Das Carcinotron ist auch nicht leistungslos modulierbar, im Gegensatz zum Reflexklystron wird hier noch ein besonderer Modulator gebraucht. Zur Frequenzmessung diente uns die Mikrowellen-Frequenzdekade FD 3 der Firma Schomandl, die eine kontinuierlich variable Meßfrequenz erzeugt. Die Differenzfrequenz zwischen einer Harmonischen der Meßfrequenz und der