

# Über die Schwärzung von Photoplatten durch verschiedene schwere Kohlenstoffmolekülionen

Von E. DÖRNENBURG und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 16 a, 676–685 [1961]; eingegangen am 2. März 1961)

In einem Massenspektrographen wurde die Schwärzung von Ilford Q 2-Platten als Funktion der aufgetroffenen Teilchenzahl für die verschiedenen schweren Kohlenstoffmolekülionen  $C_1^+$ ,  $C_2^+$ , ...,  $C_{26}^+$  untersucht und dabei festgestellt, daß die von diesen Ionenarten hervorgerufenen Schwärzungen durch eine gemeinsame „reduzierte Schwärzungsfunktion“  $S = f(\log \nu^*)$  dargestellt werden kann. Dabei ist  $S = \log \Theta = \text{Schwärzung}$ ;  $\Theta = \Phi_0/\bar{\Phi} = \text{Opazität}$ ,  $\Phi_0 = \text{ungeschwächte Beleuchtungsstärke}$  der Photozelle beim Photometrieren,  $\bar{\Phi} = \text{durch geschwärzte Körner geschwächte Beleuchtungsstärke}$  und  $\nu^*$  die der wirklichen Flächendichte der aufgetroffenen Teilchen proportionale „reduzierte Teilchendichte“  $\nu^* = \nu_n^* = \beta_n \nu_n$ .  $\beta_n$  ist ein von der Atomzahl  $n$  der Molekülionen abhängiger Faktor, für den der Ansatz  $\beta_n = \text{const}/n^a$  ( $a = 1,25 \pm 0,25$ ) versucht wird.

Damit von  $C_4^+$ ,  $C_8^+$ ,  $C_{12}^+$ ,  $C_{20}^+$ - bzw. von  $C_{28}^+$ -Ionen einer Energie von 14 keV auf einer Ilford Q2-Platte eine erkennbare Schwärzung entsteht, müssen  $4 \cdot 10^4$ ,  $1 \cdot 10^5$ ,  $2 \cdot 10^5$ ,  $4 \cdot 10^5$  bzw.  $6 \cdot 10^5$  Ionen pro  $\text{mm}^2$  auf die Photoplatte auftreffen.

Obwohl der photographische Nachweis rasch bewegter Teilchen oft verwendet wurde, haben sich bisher nur wenig Arbeiten mit der Schwärzung von Photoplatten durch schwere Ionen beschäftigt<sup>1</sup>. Besonders gilt das für Ionen in einem Energiebereich unterhalb von 100 keV.

Wir haben im Massenspektrum des im Hochfrequenzfunkens ionisierten Graphits vielatomige Kohlenstoffmolekülionen  $C_n^+$  bis zur Atomzahl  $n = 28$  nachgewiesen<sup>2</sup>. Es entstand dabei die Aufgabe, die Häufigkeitsverteilung dieser Molekülionen auf photographischem Wege zu bestimmen, da wegen der geringen Intensitäten im Massenspektrographen und der starken Störungen, die im Gleichstromverstärker durch einen Hochfrequenzfunkens auftreten, die elektrischen Messungen nicht bis zu den höchsten und damit auch seltensten Molekülionen ausgedehnt werden konnten. Diese Aufgabe brachte die seltene Gelegenheit, in einem außergewöhnlich großen Massenbereich die Abhängigkeit der Schwärzung von Photoplatten vom Molekulargewicht verschieden schwerer Teilchen gleicher Energie, die aus Atomen eines einzigen Elements bestehen, zu untersuchen.

## A. Beschreibung der benutzten Instrumente

Der zur Ionenerzeugung benutzte Hochfrequenzfunkens wurde zwischen zwei Elektroden aus Reaktorgraphit im Vakuum gezündet und von einem im Impulsbetrieb be-

nutzten 1000 kHz-Sender gespeist. Der Sender lieferte ca. 1000 Impulse pro Sekunde von etwa  $20 \mu\text{s}$  Dauer und hatte eine Ausgangsspannung von 40 keV. Eine Seite der Hochfrequenzspannung war kapazitiv geerdet und an die positive Ionenbeschleunigungsspannung geschlossen, die bei den hier betriebenen Versuchen 14 keV betrug. Die im Funken entstehenden Ionen wurden in einem doppelfokussierenden Massenspektrographen vom MATTAUCH-HERZOGSchen Typ nach Massen zerlegt und auf einer Photoplatte nachgewiesen. Abb. 1 zeigt ein Schema der Versuchsanordnung. Da der vom Funken gelieferte Ionenstrom starken zeitlichen Schwankungen unterliegt, geben die Expositionszeiten nur einen sehr schlechten Anhaltspunkt für die auf die Photoplatte auffallenden Teilchenzahlen. Es wurde daher durch einen Monitorauffänger M ein Teil des unzerlegten Ionenstrahls vor dem Eintritt in das Magnetfeld aufgefangen und als Maß für die auf die Photoplatte auffallenden Ionen benutzt. Obwohl die Monitorströme ein sehr viel zuverlässigeres Maß für die Exposition darstellen als die Expositionszeiten, sind sie wegen ihrer Justierungs- und Spannungsabhängigkeit und damit ihrer Abhängigkeit von den Brennbedingungen des Funkens nicht unter allen Umständen den Ionenströmen proportional, die auf die Photoplatte fallen. Es wurden daher auch die Monitorwerte stets nur als roher Anhaltspunkt benutzt und niemals zur Auswertung der Messungen selbst verwendet. Da das Verhältnis der Häufigkeiten gleichzeitig gebildeter Ionen mit verschiedenen C-Atomzahlen im Molekül recht gut konstant war, wurde die auf die Photoplatte aufgetroffene Anzahl von Ionen in folgender Weise gemessen:

Ein Strahl von  $C_k^+$ -Ionen traf den Auffänger Nr. 1, ein Strahl von  $C_n^+$ -Ionen den Auffänger Nr. 2. Aus den gleichen Zeiten an die Kondensatoren  $C_1$  und  $C_2$  ab-

<sup>1</sup> H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Abschn. V B, Verlag Chemie, Weinheim 1953.

<sup>2</sup> E. DÖRNENBURG u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. 14 a, 765 [1959].



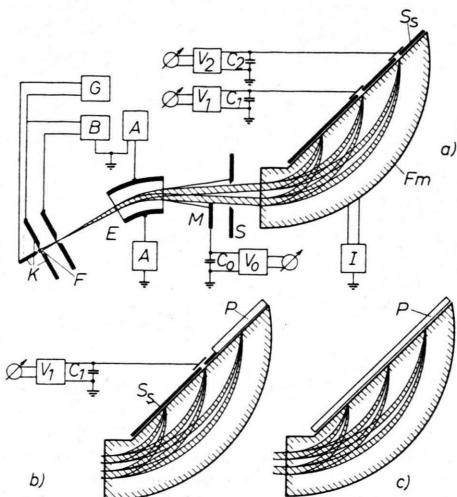


Abb. 1. Versuchsanordnung, schematisch. K = Kohlelektronen, F = Hochfrequenzfunke, G = Funkengenerator, B = Spannungsquelle für Beschleunigungsspannung, A = Spannungsquelle für das elektrische Ablenkfeld, E = Elektrisches Ablenkfeld, M = Monitorraffänger,  $C_0$  = Meßkapazität für Monitorraffänger,  $V_0$  = Schwingkondensator-Verstärker zur Messung der Spannung an  $C_0$ , S = Monitorspalt,  $F_m$  = Magnetisches Ablenkfeld, I = Stromquelle zur Erzeugung des Magnetfeldes,  $S_s$  = Spaltplatte,  $P$  = Photoplatte. Die Anordnung in Form der Abb. a diente zur elektrischen Messung der Ionenstromverhältnisse, in Anordnung b wurde die Empfindlichkeit der Photoplatte gemessen; zur photographischen Messung des Spektrums wurde die Apparatur in der Anordnung c benutzt.

gegebenen Ladungen, die durch Spannungsmessung an den Kondensatoren festgestellt wurden, konnte das Verhältnis der Häufigkeiten der Ionensorten  $C_k^+$  und  $C_n^+$  und auch die Zahl der aufgetroffenen Teilchen bestimmt werden<sup>3</sup>. Wurde danach der Auffänger Nr. 2 durch eine

Photoplatte abgedeckt, so konnte die auf die Platte gefallene  $C_n^+$ -Teilchenzahl aus der Aufladung des Kondensators  $C_1$  und dem vorher gemessenen Verhältnis ermittelt werden.

Die Abb. 2 a und 2 b zeigen verschiedene exponierte Aufnahmen von Kohlenstoffmolekülspektren, bei denen (nach den beobachteten Monitoraufladungen) die auf die Photoplatte aufgetroffene Teilchenzahl von Aufnahme zu Aufnahme jeweils um einen Faktor 2 bis 3 zunahm.

Die Schwärzung der Linien auf der Photoplatte wurde mit einem „lichtelektrischen Registrierphotometer“ der Firma Zeiss gemessen, bei dem die Intensität eines Lichtstrahles nach Durchsetzen der geschwärzten Photoschicht und des Meßmikroskopes mit einer Photostelle nachgewiesen wurde. Der Photostrom wurde mit einem Schwingkondensatorverstärker und einem Potentiometerschreiber der Firma Leeds und Northrupper (Typ G, Modell S) registriert. Schreiber und Registriegerät zeigten gute Linearität.

Als Maß für die ungeschwärzte durch die Photoplatte hindurchgehende Beleuchtungsstärke  $\Phi_0$  wurde der jeweils beiderseits in genügender Entfernung von der Linie registrierte Photozellenstrom gewählt, als Maß für die durch die Linie geschwächte Beleuchtungsstärke  $\Phi$  das Minimum des Photozellenstromes, das beim Abtasten der jeweiligen Linie mit dem Lichtstrahl erhalten wurde. Ein getrennter Versuch hatte ergeben, daß  $\Phi_0/\Phi$  von der Lichtstärke der Objektbeleuchtung unabhängig war. Als Schwärzungsmaß wurde entweder die Opazität  $\Theta = \Phi_0/\Phi$  oder die Größe  $\Theta - 1$  bzw. die Logarithmen dieser Größen, also die Schwärzung  $S = \log \Theta$  und die Größe  $\log(\Theta - 1)$  benutzt.

## B. Das Plattenmaterial und der Entwicklungs-vorgang

Zur Aufnahme der Massenspektren des Graphits wurden stets Q 2-Platten der Firma Ilford benutzt. Entwicklungs- und Fixievorgang waren in großen Zügen

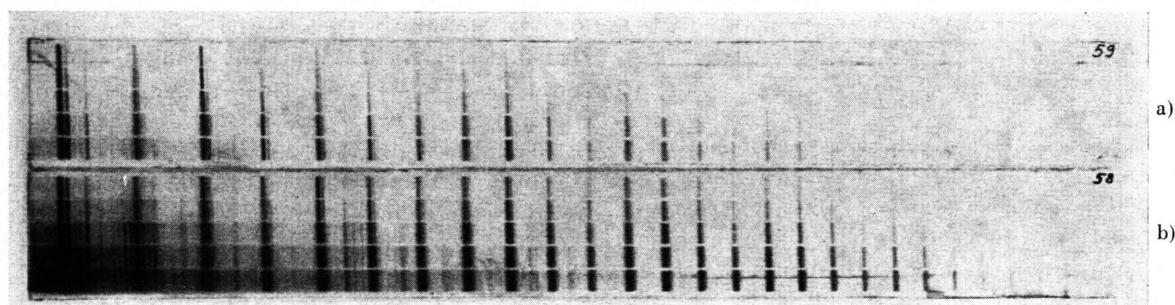


Abb. 2. Photoplatten mit Massenspektrum der Kohlenstoffmolekülionen. Die beiden Photoplatten (a und b) zeigen das Massenspektrum der Kohlenstoffmolekülionen, das sich bei steigender Exposition ergibt. Jede der Platten zeigt fünf verschiedene Expositionen, die von oben nach unten steigen. An dem linken Ende der Platten befindet sich die stark geschwärzte Linie, die von  $^{12}C_3^+$ -Ionen erzeugt wurde, an dem rechten Ende der Platte b bei der höchsten Exposition (rechts unten im Bild) ist gerade noch die Linie, die von  $^{12}C_{28}^+$ -Ionen herrührt, zu erkennen.

<sup>3</sup> Wegen der starken Störungen des Gleichstromverstärkers durch den Hochfrequenzfunken mußte auf die bequemere

Messung der Ionenströme mit Hilfe des Spannungsabfalles an einem Hochohmwiderstand verzichtet werden.

den Rezepten der Herstellerfirma angepaßt: Als Entwickler wurde eine wäßrige Lösung von je 25 g Hydrochinon, Kaliummetabisulfit und Kaliumbromid pro Liter 1-n. Kalilauge benutzt, die unmittelbar vor der Entwicklung zu gleichen Teilen gut gemischt wurden. Durch Wasserkühlung wurde die Entwicklungstemperatur auf 17 °C eingestellt. Nach 2,5 min dauerndem Durchschütteln der Platten mit Entwicklerlösung wurden sie 10 min mit saurer Agfa-Fixiersalzlösung behandelt und anschließend gespült. Die unbelichteten Platten wurden im Kühlschrank bei 0 °C aufbewahrt. Vor ihrer Belichtung befanden sie sich durchschnittlich etwa 12 Std. im evakuierten Massenspektrographen auf einer Temperatur von rund 30 °C.

### C. Methoden zur Ermittlung der Schwärzungskurve

Bei einer massenspektroskopischen Intensitätsbestimmung kommt es in der Regel weniger darauf an, die absoluten Intensitäten von Ionenstrahlen zu messen, als vielmehr die Intensitäten verschiedener Ionenstrahlen miteinander zu vergleichen. Dann genügt es aber zur photometrischen Auswertung eines Massenspektrums eine Schwärzungsfunktion

$$\Omega = F(\nu),$$

wobei  $\nu$  die Anzahl der aufgetroffenen Teilchen pro Flächeneinheit und  $\Omega$  ein Maß für die Lichtschwächung der geschwärzten Photoplatte, beispielsweise die Opazität, darstellt, bis auf einen Faktor bzw. in logarithmischer Darstellung die Schwärzungsfunktion

$$\Omega = f(\log \nu)$$

bis auf eine Konstante zu ermitteln. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, führen wir statt der wirklichen Teilchendichte  $\nu$  die ihr proportionale „reduzierte“ Teilchendichte  $\nu^* = \beta \nu$  ein und erhalten dann eine „reduzierte“ Schwärzungskurve

$$\Omega = g(\log \nu^*).$$

Sie kann zumindest näherungsweise ohne Durchführung elektrometrischer Messungen durch Aufnahme des Massenspektrums eines Eichelementes mit mehreren Isotopen, deren Häufigkeiten bekannt sind, auf verschiedene Arten bestimmt werden.

I. MATTACH und EWALD<sup>4</sup> haben zur photometrischen Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten Eichelemente mit möglichst vielen verschiedenen häufigen

<sup>4</sup> J. MATTACH u. H. EWALD, Z. Phys. 122, 314 [1944].

<sup>5</sup> Die Linienbreiten ergeben sich aus der Lateralvergrößerung des Massenspektrographen. Weil diese den Ionenbahnradien proportional ist und diese Radien wieder propo-

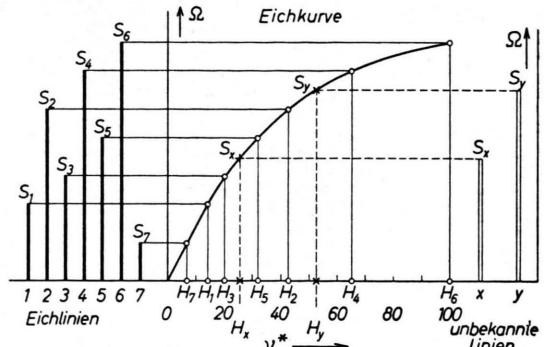


Abb. 3. Schema der Verwendung einer relativen Eichkurve, die mit einem Element bekannter Isotopenhäufigkeiten gewonnen wird, zur Bestimmung der Isotopenhäufigkeiten anderer Elemente<sup>4</sup>. Eichlinien 1, 2...7 der Isotopen eines Elements mit den Isotopenhäufigkeiten  $H_1, H_2 \dots H_7$ , die Schwärzungen  $\Omega = S_1, S_2 \dots S_7$  ergeben haben, werden zur Ermittlung der Eichkurve  $\Omega = \varphi(H_i)$  benutzt. Die Isotope  $x, y$  eines anderen Elements haben Schwärzungen  $\Omega = S_x, S_y$  erzeugt; aus ihnen erhält man mittels der Eichkurve das unbekannte Isotopenhäufigkeitsverhältnis  $H_x/H_y = \nu_x^*/\nu_y^*$ .

Isotopen benutzt und an Hand der Linien ihrer Atomionen und ihrer bekannten Isotopenhäufigkeiten eine Eichkurve ermittelt. Abb. 3 zeigt schematisch, wie aus den gemessenen Schwärzungen  $\Omega = S_1, S_2, S_3$  usw. der Linien des Eichelementes und den zugehörigen Isotopenhäufigkeiten  $H_1, H_2, H_3$  usw. eine Kurve  $S = \varphi(H_i)$  gewonnen werden kann. Da die Häufigkeiten  $S_i$  allein durch die Isotopenmischungsverhältnisse bestimmt sind, kann eine der Größen  $H_i$ , etwa  $H_6$ , beliebig – wie hier gezeigt auf 100 – normiert und alle anderen  $H_i$  auf sie bezogen werden. Mit Hilfe dieser  $H_i$  und der Linienbreiten<sup>5</sup>  $B_i$  können dann die relativen Flächendichten  $\nu_i^*$  aufgetroffener Ionen berechnet werden. Die so aus der Kurve  $S = \varphi(H_i)$  folgende Kurve  $S = f(\nu_i^*)$  wollen wir als relative Schwärzungskurve bezeichnen, da die wirklichen Flächendichten  $\nu_i$  selbst nicht gemessen werden, sondern nur die willkürlich normierten  $\nu_i^*$ .

MATTAUCH und EWALD bestimmten nun aus dieser relativen Eichkurve für ein Element die Isotopenmischungsverhältnisse anderer Elemente, indem sie voraussetzten, daß die gleiche relative Eichkurve  $S = f(\nu^*)$  für alle Atomionen gültig ist, unabhängig davon, wie die chemischen Eigenschaften der Ionen sind und welche Ladung, Masse und Energie sie haben.

nal der Wurzeln aus den Massenzahlen  $M$  der Ionen sind, findet man für das allein benötigte Verhältnis der Linienbreiten  $B_k$ :  $B_i/B_j = \sqrt{M_i/M_j}$ .

Die Tatsache, daß die mit relativen Eichkurven von verschiedenen Eichelementen ermittelten Isotopenhäufigkeiten eines Elementes vorher unbekannter Isotopenzusammensetzung miteinander und auch mit den Ergebnissen späterer elektrometrischer Messungen übereinstimmten, bewies, daß das Verfahren für diese Anwendung zulässig ist.

**II.** Zur Bestimmung der Schwärzungskurve mit Hilfe der bekannten Isotopenhäufigkeiten können nicht nur die Linien der Atomionen, sondern auch die Linien der Molekülionen herangezogen werden. Bestehen diese Molekülionen nur aus Atomen eines einzigen Elementes A, das nur zwei Isotope  ${}^1\text{A}$  und  ${}^2\text{A}$  hat, so folgen die Häufigkeiten der  $m$ -atomigen Molekülionen  $\text{A}_m^+$  mit verschiedener Isotopenzusammensetzung  ${}^1\text{A}_{m-1} {}^2\text{A}_1^+$  allein aus dem Isotopenhäufigkeitsverhältnis  $[{}^2\text{A}]/[{}^1\text{A}] = H_{2,1}$  für das Element A auf Grund statistischer Überlegungen. Benutzt man zur Bestimmung der Eichkurve nur Linien der Ionen  ${}^1\text{A}_{m-1} {}^2\text{A}_1^+$  und  ${}^1\text{A}_m^+$ , so ist das Häufigkeitsverhältnis

$$[{}^1\text{A}_{m-1} {}^2\text{A}_1^+]/[{}^1\text{A}_m^+] = m \cdot H_{2,1}.$$

Mit diesen bekannten Häufigkeiten der Ionen und den Schwärzungen der entsprechenden Linien lassen sich relative Schwärzungskurven gewinnen.

Um solche Kurven, die nur aus Eichpunkten von einer Molekülionenart fester Atomzahl  $m$  stammen, zu erhalten, verfährt man folgendermaßen: Eine Aufnahme der Linien  ${}^1\text{A}_m^+$  und  ${}^1\text{A}_{m-1} {}^2\text{A}_1^+$  ergibt

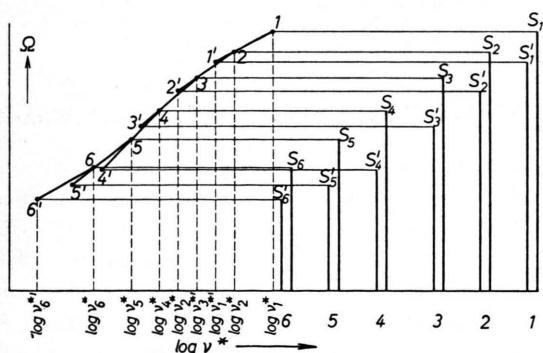


Abb. 4. Ermittlung einer relativen Schwärzungskurve  $\Omega = g(\log v^*)$  an Hand von Linienpaaren, die durch Ionen erzeugt werden, die ein konstantes Häufigkeitsverhältnis aufweisen.  $\Omega = S_1$  und  $S'_1$ ,  $S_2$  und  $S'_2$  usw. sind die für die beiden Linien des Linienpaares bei der Exposition 1, 2 usw. gemessenen beiden Schwärzungen. Liegt z. B.  $S_2$  zwischen  $S_1$  und  $S'_1$ , so wird zwischen beiden Punkten linear interpoliert. Da  $\log(v_k^*/v_k^{**}) = \Delta \log v_k^*$  konstant ist, kann aus  $\log v_k^*$  auch  $\log v_k^{**}$  bestimmt werden. Durch fortgesetzte lineare Interpolation erhält man eine Näherung für die gesuchte Schwärzungskurve.

zunächst zwei Punkte der Schwärzungskurve, die näherungsweise durch eine Gerade verbunden werden können (siehe Punkte 1 und 1' in Abb. 4). Macht man eine zweite Aufnahme, die so exponiert ist, daß die Schwärzung  $S_2$  einer der Linien zwischen den Schwärzungen  $S_1$  und  $S'_1$  der ersten Aufnahme liegt, dann kann man der Schwärzung  $S_2$  angenähert eine relative Teilchendichte  $v_2^*$  so zuordnen, daß der Punkt mit den Koordinaten  $(S_2, v_2^*)$  auf der geraden Verbindungsgeraden zwischen den Punkten  $(S_1, v_1^*)$  und  $(S'_1, v_1^{**})$  liegt. Aus  $v_2^*$ , dem Häufigkeitsverhältnis  $m \cdot H_{2,1}$  und dem konstanten Verhältnis der Breiten beider Linien ergibt sich  $v_2^{**}$ , die relative Teilchendichte, die  $S'_2$  entspricht. So kann man fortfahren und durch weitere geeignete Expositionen neue Punkte 3 und 3', 4 und 4' usw. der relativen Schwärzungskurve erhalten.

Die Kurve, die allein an Hand der Linien von Ionen mit nur zwei verschiedenen Massen hergestellt ist, gibt – abgesehen von Meßfehlern und Unzulänglichkeiten der Photoplatte – die wahre relative Schwärzungskurve für  $\text{A}_m^+$ -Ionen einer Energie um so genauer wieder, je geringer die relativen Massenunterschiede der beiden Ionenarten  ${}^1\text{A}_m^+$  und  ${}^1\text{A}_{m-1} {}^2\text{A}_1^+$  sind. Eine Entscheidung, ob die relative Eichkurve für  $\text{A}_m^+$ -Ionen auch zur Bestimmung der relativen Flächendichten  $v_p^*$  von  $\text{A}_p^+$ -Ionen geeignet ist, läßt sich durch den Vergleich vieler solcher relativer Eichkurven herbeiführen, die mit  $\text{A}_f^+$ ,  $\text{A}_g^+$ ,  $\text{A}_h^+$ ,  $\text{A}_j^+$ -Ionen gewonnen sind. Lassen sich diese Kurven nämlich zur Deckung bringen, so ist dieser Beweis erbracht, auf den in Abschn. D noch näher eingegangen wird. Sind diese Kurven kongruent, so wird von allen bei MATTAUCH und EWALD gemachten Voraussetzungen über die Gleichheit relativer Schwärzungskurven unabhängig von Energie, Ladung, Masse und chemischer Eigenschaften der Atome im untersuchten Fall kein Gebrauch mehr gemacht; die Unabhängigkeit dieser Schwärzungskurven von der Masse (oder Geschwindigkeit) und der chemischen Bindung zwischen den Atomen in dem Molekülion ist dann für diesen Fall erwiesen.

Es zeigte sich im Laufe der Untersuchung (siehe Abschn. D), daß die relativen Schwärzungskurven für Kohlenstoffmolekülionen unabhängig von ihrer Atomzahl tatsächlich kongruent sind. Deshalb konnten dann alle Eichpunkte  $(S_k, v_k^*)$  trotz verschiedener Atomzahl für sämtliche Ionen schließlich in einer einzigen Schwärzungskurve vereinigt werden, die „reduzierte Schwärzungskurve“ genannt werden soll.

**III.** Wenn eine Substanz ein definiertes Massenspektrum besitzt, d. h. wenn unabhängig von der Expositionszeit die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Ionen konstant bleiben, so kann, falls alle Ionen dieses Spektrums die gleiche reduzierte Schwärzungskurve besitzen, noch ein anderes Verfahren dazu benutzt werden, die Schwärzungskurve zu bestimmen. Wenn zwei Aufnahmen von diesem Spektrum gemacht werden, deren Expositionen 1 und 2 sich um einen bekannten Faktor  $\alpha$  unterscheiden, so können aus den Schwärzungen  $S_1$  und  $S_2$ , etwa der Linien  ${}^1A_m^+$  bei der ersten und zweiten Exposition, zwei Punkte mit den Ordinaten  $\log \nu_m^*$  und  $\log(\alpha \nu_m^*)$  erhalten werden, zwischen denen die Schwärzungskurve durch eine Gerade angenähert werden kann. Durch den Differenzenquotienten

$$\frac{\log(\alpha \nu_m^*) - \log \nu_m^*}{S_2 - S_1} = \frac{\log \alpha}{\Delta S},$$

der bei nicht zu großen Unterschieden in den Expositionen der beiden Aufnahmen eine gute Näherung für den Differentialquotienten darstellt, ist dann die Ableitung der relativen Eichkurve für  ${}^1A_m^+$ -Ionen an der Stelle  $\bar{S} = \frac{1}{2}(S_1 + S_2)$  näherungsweise gegeben. Solche Differenzenquotienten können mit Ionen verschiedener Masse, die mit unterschiedlicher Häufigkeit im Massenspektrum auftreten, für eine möglichst dichte Folge von  $\bar{S}$ -Werten bestimmt werden. Man erhält damit die Ableitung der Schwärzungskurve als Funktion der Schwärzung und kann daraus durch graphische Integration die Schwärzungskurve selbst ermitteln. Man kann aber auch vom linearen Teil der Kurve ausgehend, die reduzierte Schwärzungskurve zwischen den zwei zusammengehörigen Punkten  $P_{1m}(\log \nu_m^*; S_{1m})$  und  $P_{2m}(\log(\alpha \nu_m^*); S_{2m})$  durch eine Gerade annähern und damit  $\log \nu_n^*$  bzw.  $\log(\alpha \nu_n^*)$  für das in der Schwärzung benachbarte Linienspaar suchen, das von den  $A_n^+$ -Ionen herrühren mag. Auf diese Weise kann ähnlich wie das bei Methode II beschrieben wurde, die ganze Schwärzungskurve näherungsweise aus geraden Stücken zusammengesetzt werden. Eine notwendige Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß das Expositionsverhältnis  $\alpha$  genügend genau bekannt ist oder aus den Aufnahmen selbst mit genügender Genauigkeit ermittelt werden kann.

Das beschriebene Verfahren kann insbesondere zur Bestimmung der gemeinsamen Schwärzungskurve für die vielatomigen Moleküle eines Elements herangezogen werden, wenn, wie vorausgesetzt, eine gemeinsame reduzierte Schwärzungskurve für alle

$A_s^+$ -Ionen unabhängig von der Atomzahl  $s$  existiert. Es läßt sich dann, auch wenn  $\alpha$  unbekannt oder dafür nur ein ungenauer Näherungswert  $\alpha'$  bekannt ist, die Schwärzungskurve ermitteln und  $\alpha$  selbst aus den Aufnahmen bestimmen.

Dazu müssen aus  $j$  Linienspaaren von  $A_s^+$ -Ionen verschiedener Atomzahl  $s$  oder wenigstens verschiedener Masse, die auf den beiden Expositionen 1 und 2 unterschiedliche Schwärzungen erzeugt haben, für  $j$  verschiedene  $\bar{S}$  die Differenzenquotienten

$$\frac{\log(\alpha' \nu_s^*) - \log \nu_s^*}{S_2^{(s)} - S_1^{(s)}} = \frac{\log \alpha'}{\Delta S^{(s)}} \text{ bestimmt werden.}$$

Wegen der Unsicherheit des gemessenen Expositionsverhältnisses  $\alpha'$  sind diese den gesuchten Differenzenquotienten  $\log \alpha'/\Delta S^{(s)}$  zunächst nur proportional. Bei hinreichend vielen Linienspaaren verschiedener Schwärzung läßt sich so mit zwei Expositionen eine Kurve darstellen, die den ganzen ausnutzbaren Schwärzungsbereich überdeckt. Die wahre Größe des Expositionsverhältnisses  $\alpha$  läßt sich dann dadurch ermitteln, daß man  $\alpha'$  solange variiert, bis sich für alle Intensitätsverhältnisse von Linien der Ionen  $A_s^+$ , die sich nur durch die Isotopenzusammensetzung unterscheiden, die aus den Isotopenhäufigkeiten bekannten richtigen Werte ergeben. Die reduzierte Schwärzungskurve ist also durch geeignete Festlegung von  $\alpha'$  dann gefunden, wenn aus den Schwärzungen  $S_1$  und  $S_2$  stets für die Linien der Ionen  ${}^1A_s^+$  und  ${}^1A_{s-1} {}^2A_1^+$  in einer Exposition unter Berücksichtigung des Breitenverhältnisses der Linien folgt:

$$[{}^1A_{s-1} {}^2A_1^+]/[{}^1A_s^+] = s \cdot H_{2,1}.$$

## D. Die Schwärzungskurve der $C_n^+$ -Molekülionen

Zur Ermittlung der Schwärzungskurve für die verschiedenen schweren Kohlenstoffmolekülionen standen zwei Platten mit je fünf Aufnahmen zur Verfügung, deren mit dem Monitorstrom gemessene Expositionen von Aufnahme zu Aufnahme stets um einen Faktor zwei bis drei gesteigert wurden. Sie enthielten die Linien von  $C_n^+$ -Molekülionen von  $n = 3$  bis  $n = 26$ . Diese Aufnahmen konnten dazu herangezogen werden, für jede der verschiedenen Ionenarten  $C_n^+$  von  $n = 3$  bis  $n = 11$  eine Schwärzungskurve nach der in Abschn. C beschriebenen Methode II zu bestimmen. Es wurde dazu das bekannte Häufigkeitsverhältnis der Ionen  ${}^{12}C_n^+$  und  ${}^{12}C_{n-1} {}^{13}C^+$ , das gegeben ist durch

$$[{}^{12}C_{n-1} {}^{13}C^+]/[{}^{12}C_n^+] = n H = n \cdot 1,117 \cdot 10^{-2},$$

benutzt ( $H = [{}^{13}\text{C}]/[{}^{12}\text{C}] = 1,117 \cdot 10^{-2}$  bedeutet das Isotopenhäufigkeitsverhältnis des Kohlenstoffs). Für höhere Werte als  $n = 11$  konnte das Verfahren nicht angewendet werden, da aus Intensitätsgründen mit weiten Schlitzen gearbeitet werden mußte und für Ionen mit mehr als 11 Kohlenstoffatomen die  ${}^{12}\text{C}_{n-1} {}^{13}\text{C}^+$ -Ionen nicht mehr sauber genug von den  ${}^{12}\text{C}_n {}^{13}\text{C}^+$ -Ionen getrennt waren. Bei der Eichung wurde keine Rücksicht darauf genommen, daß sicherlich die um eine Atomgewichtseinheit schwereren isotopensubstituierten Molekülionen  ${}^{12}\text{C}_{n-1} {}^{13}\text{C}^+$  nicht genau die gleiche Schwärzung erzeugen werden wie die gleiche Anzahl  ${}^{12}\text{C}_n {}^{13}\text{C}^+$ -Ionen gleicher Energie. Da der Massenunterschied aber – im ungünstigsten Fall der  $\text{C}_3^+$ -Ionen – kleiner als 3% ist, ist der dadurch entstehende Fehler zu vernachlässigen.

Da für die Kohlenstoffisotope das Mischungsverhältnis  $H = 1,117 \cdot 10^{-2}$  ist, lassen sich die Schwärzungskurven nach dem Verfahren II nur in groben Stufen konstruieren. Diese Stufen betragen bei  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{11}$ -Molekülen eine bis anderthalb Größenordnungen in den  $\nu^*$ ; trotzdem zeigen die auf diese Weise für  $\text{C}_n^+$ -Ionen mit verschiedenen Atomzahlen  $n$  konstruierten Schwärzungskurven, wenn  $\nu_n^*$  als Funktion von Logarithmus  $\Theta$  aufgetragen wird, daß alle diese Schwärzungskurven in einem Bereich zwischen  $S = 0,2$  und 0,75 offenbar linear verlaufen und außerdem die gleiche Neigung  $\Delta \log \nu_n^*/\Delta \log \Theta = 2,12$  besitzen, unabhängig von der Anzahl  $n$  der Atome im Molekül (siehe Abb. 5). Da aber  $\nu_n^*$  nur bis auf einen konstanten Faktor und damit  $\log \nu_n^*$  nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist, die für jedes  $n$  bei der Bestimmung der in Abb. 5 dargestellten Schwärzungskurve willkürlich gewählt worden ist, kann man die Konstanten für die einzelnen Kurven so wählen, daß zumindest im linearen Bereich die Schwärzungskurven für die verschiedenen atomzähligen Ionenarten zur Deckung kommen. Abb. 6 zeigt diese für alle  $\text{C}_n^+$ -Ionen von  $n = 3$  bis  $n = 11$  ermittelte verallgemeinerte Schwärzungskurve. Zu ihrer Bestimmung wurde vom Punkt  $\log \Theta = 0,26$  ausgegangen, für den willkürlich  $\log \nu^* = 1,5$  angenommen worden ist und durch den im linearen Bereich zwischen  $S = 0,2$  und  $S = 0,75$  die Schwärzungskurve durch eine Gerade mit der Neigung  $\Delta \log \nu^*/\Delta \log \Theta = 2,12$  dargestellt wurde. Dadurch konnten für alle auf der Photoplatte vorhandenen Linien mit Schwärzungswerten zwischen 0,2 und 0,7 unabhängig von der Atomzahl  $n$  der

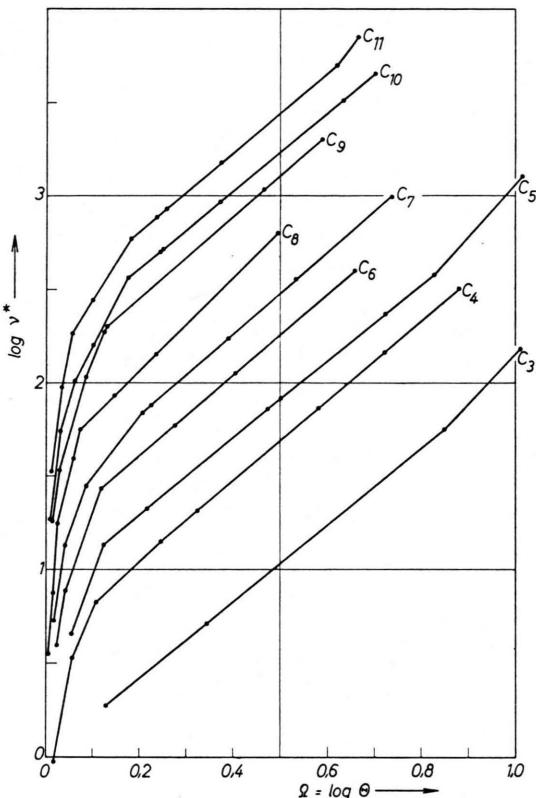


Abb. 5. Schwärzungskurven für  $\text{C}_3^+$  bis  $\text{C}_{11}^+$ -Ionen. Nach Methode II angenäherte Schwärzungskurven  $\tilde{\Omega} = \log \Theta = g(\log \nu^*)$  für Kohlenstoffmolekülien.

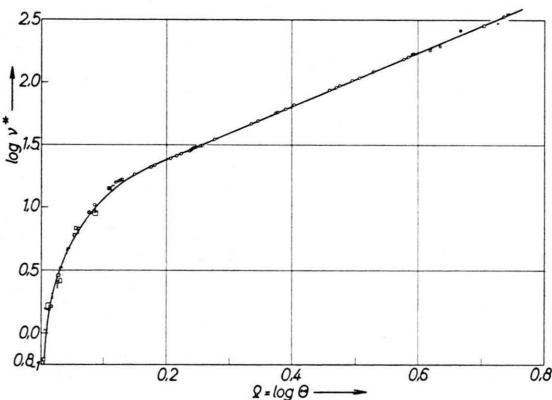


Abb. 6. Reduzierte Schwärzungskurve für Kohlenstoffmoleküle  $\text{C}_3^+$  bis  $\text{C}_{11}^+$ . Die reduzierte Schwärzungskurve  $\tilde{\Omega} = \log \Theta = g(\log \nu^*)$  wurde nach Methode II unter Zuhilfenahme aller Linien von  $\text{C}_3^+$ - bis  $\text{C}_{11}^+$ -Ionen ermittelt. Ausgegangen wurde vom linearen Teil der Kurve.

$\text{C}_n^+$ -Ionen die zu ihnen gehörigen  $\nu^*$ -Werte ermittelt werden. Aus dem bekannten Häufigkeitsverhältnis der Isotope konnten die  $\nu^*$ -Werte für die Linien der dazugehörigen isotopensubstituierten  ${}^{12}\text{C}_{n-1} {}^{13}\text{C}^+$ -

Ionen bestimmt werden. Wie in Abschn. C als Methode II beschrieben, ergibt sich daraus auch der weitere Verlauf der Schwärzungskurve über den linearen Bereich hinaus. Abb. 6 zeigt, daß die Schwärzungskurven der verschiedenen atomigen Molekülionen nicht nur im linearen Bereich zwischen  $S = 0,2$  und  $S = 0,7$ , sondern auch unterhalb von 0,2 zusammenfallen, während sich für höhere Schwärzungen offenbar Unterschiede in den Schwärzungskurven der einzelnen Ionenarten bemerkbar machen (siehe auch Abb. 8).

Man kann als Maß für die Lichtschwächung statt der Opazität  $\Theta$  auch die Größe  $\Theta - 1$  verwenden und als Schwärzungskurve  $\log \nu^*$  als Funktion von  $\log(\Theta - 1)$  auftragen; dann verlagert sich der lineare Bereich zu kleineren Schwärzungen. Abb. 7 zeigt die Schwärzungskurve in diesen Maßeinheiten

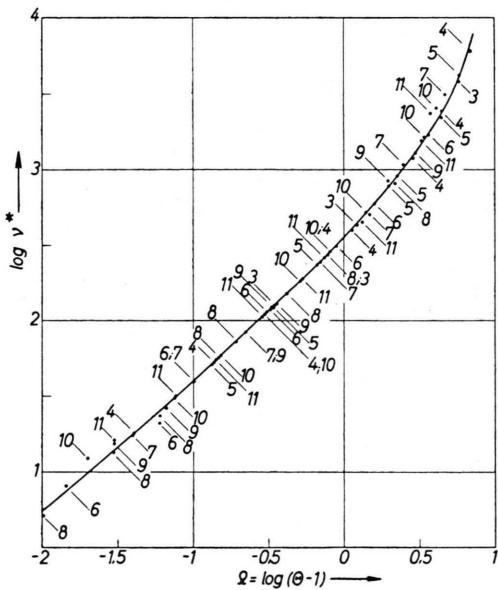


Abb. 7. Reduz. Schwärzungskurve  $\Omega = \log(\Theta - 1) = G(\log \nu^*)$  nach Methode II für 3- bis 11-atomige Kohlenstoffionen. Die Zahlen an den Meßpunkten geben die Atomzahlen der Ionen an, mit deren Linien die Punkte bestimmt wurden. Durch die Wahl des Schwärzungsmäßes  $\Omega = \log(\Theta - 1)$  ist der lineare Bereich der Kurve gegenüber Abb. 6 zu geringen Schwärzungen verschoben. Ausgegangen wurde wieder vom linearen Teil der Kurve.

dargestellt. So ist im Gebiet kleiner Schwärzungen die Tatsache, daß sich die Schwärzungskurven für verschiedene atomzählige Kohlenstoffmolekülionen zur Deckung bringen lassen, genauer prüfbar. Die verschiedenartigen Marken der Punkte dieser Kurve zeigen an, zu welcher Ionenart der Punkt jeweils gehört. Es zeigt sich zwar eine Streuung der einzelnen

Meßpunkte, die aber unsystematisch und völlig unabhängig von der Atomzahl  $n$  der Ionen ist.

Die reduzierte Schwärzungskurve ist auch noch nach der in Abschn. C beschriebenen Methode III durch Vergleich mit entsprechenden Linien benachbarter Expositionen bestimmt worden, wobei nicht nur die Molekülionen mit 3 bis 11, sondern auch mit 12 bis 26 Kohlenstoffatomen benutzt werden konnten. Wie Abb. 8 zeigt, liegen die damit erhaltenen Meßpunkte gut auf der unter Verwendung von 3- bis 11-atomigen Molekülionen nach Methode II erhaltenen Schwärzungskurve. In dieser Abbildung stellt die ausgezeichnete Kurve die bereits in Abb. 7 gezeigte nach Methode II für  $C_3$ - bis  $C_{11}$ -Ionen erhaltenen Schwärzungskurve dar. Darüber hinaus sind aber in dieses Diagramm noch diejenigen Punkte in die Schwärzungskurve eingetragen worden, die sich nach Methode III für 12- bis 26-atomige Molekülionen ergeben haben. Dabei wurden Aufnahmen, die auf zwei verschiedenen Photoplatten gemacht worden sind, verwendet. Die aus den Monitoraufladungen folgenden Werte für die Expositionsunterschiede der zur Methode III gemachten Aufnahmen führten allerdings zu einer großen Streuung der Meßpunkte. Da bereits aus anderen Tatsachen bekannt war, daß die Monitoraufladungen kein zuverlässiges Maß für die wirklich auf die Photoplatte aufgetroffenen Teilchenzahlen ergeben, wurde das Verhältnis der Expositionen der miteinander verglichenen Aufnahmen, wie bereits in Abschn. C angedeutet, photometrisch unter Zuhilfenahme der bekannten Häufigkeitsverhältnisse der Kohlenstoffisotope ermittelt. Obgleich die nach Methode III unter Mitverwendung wesentlich schwererer Molekülarten und unter Zuhilfenahme von zwei verschiedenen Photoplatten gewonnenen weiteren Meßpunkte für die Schwärzungskurve eine beträchtlich größere Streuung zeigen als die nach Methode II gewonnenen und in die Abb. 8 eingetragenen Meßpunkte, ist die Streuung zumindest für nicht zu große Schwärzungen [ $S < 0,75$  bzw.  $\log(\Theta - 1) < 0,65$ ] völlig unsystematisch und auch die neuen Punkte führen gemittelt zur gleichen Schwärzungskurve.

Die Untersuchungen führen also zu dem Resultat, daß die Schwärzungskurven der Ilford Q 2-Platten für  $C_n^+$ -Ionen aller Ionenarten, gleichgültig wie groß die Atomzahl  $n$  ist, durch eine gemeinsame „reduzierte Schwärzungskurve“

$$\Omega = g(\log \nu^*)$$

dargestellt werden kann, wobei allerdings  $\nu^*$  nicht die

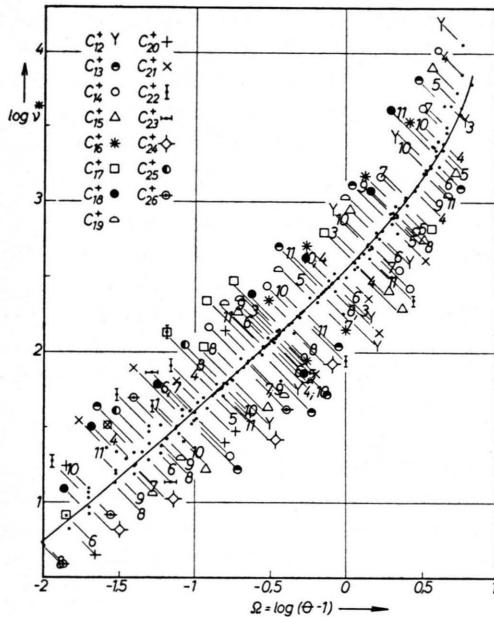


Abb. 8. Reduz. Schwärzungskurve  $\Omega = \log(\Theta - 1) = G(\log \nu^*)$  für 3- bis 26-atomige Kohlenstoffmolekülionen. Die durch Zeichen markierten Meßpunkte wurden nach Methode III für 12- bis 26-atomige Ionen gemessen, die ausgezogene Kurve ist die nach Methode II für 3- bis 11-atomige Ionen gefundene, die Abb. 7 zeigte.

wirkliche Dichte der aufgetroffenen Teilchen darstellt, sondern die der wirklichen Teilchendichte proportionale „reduzierte Teilchendichte“  $\nu^* = \nu_n^* = \beta_n \nu_n$  ist.  $\beta_n$  ist ein von der Atomzahl abhängiger Faktor und stellt ein Maß für die Empfindlichkeit der Photoplatten für verschieden-atomzählige Kohlenstoffmolekülionen gleicher Energie dar.

#### E. Massenabhängigkeit und Absolutempfindlichkeit der Photoplatten

Um die absolute Empfindlichkeit der Photoplatten für verschiedene atomzählige  $C_n^+$ -Molekülionen zu ermitteln, wurde mit einer verkürzten Photoplatte gearbeitet und der fehlende Teil der Platte durch eine Metallplatte mit Schlitz und dahinter befindlichem Auffänger ersetzt (siehe Abb. 1 b u. 9). So konnte eine Molekülionenart elektrometrisch gemessen werden, während gleichzeitig das Spektrum der übrigen Ionenarten photographisch aufgenommen wurde. Da die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Molekülionenarten bereits bekannt war, konnten aus der elektrometrisch an der Kapazität  $C$  gemessenen Teilchenzahl der einen Ionenart die absoluten Intensitäten der übrigen Ionenarten bestimmt werden. Auf

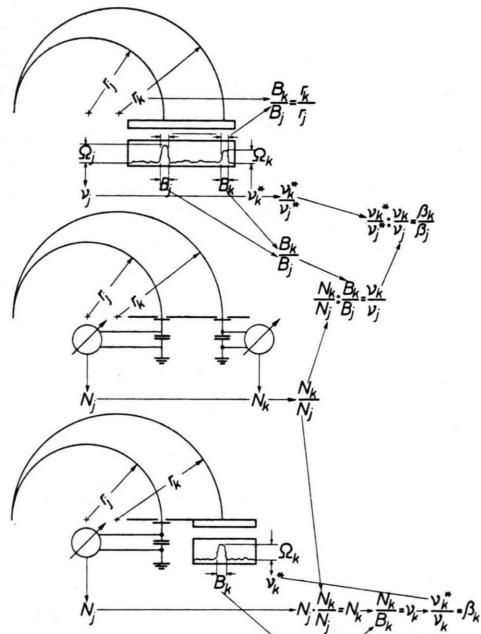


Abb. 9. Bestimmung des Empfindlichkeitsverhältnisses  $\beta_k/\beta_j$  und der Empfindlichkeit  $\beta_k$  selbst durch Kombination photometrischer und elektrometrischer Messungen (Schema).  $r_i$  = Ionenbahnradien,  $B_i$  = Linienbreiten,  $\Omega_i$  = Schwärzungsmäß (photometrisch bestimmt),  $\nu_i^*$  = reduzierte Teilchendichten,  $\nu_i$  = wahre Teilchendichten,  $N_i$  = Teilchenzahlen,  $\beta_i$  = Photoplatteempfindlichkeit. Aus der Kombination einer rein photometrischen (a) und einer rein elektrometrischen Messung (b) folgt  $\beta_k/\beta_j$ , das Empfindlichkeitsverhältnis; aus einer rein elektrometrischen Messung (b) und einer gemischten Messung (c) mit verkürzter Photoplate erhält man  $\beta_k$  allein.

diese Weise ergab sich, daß beispielsweise Ilford Q 2-Platten durch die 12-atomigen Kohlenstoffionen  $^{12}C_{12}^+$  mit einer Energie von 14 keV gerade noch erkennbar geschwärzt werden, wenn  ${}^0\nu_{12} = 2 \cdot 10^5$  Ionen pro  $mm^2$  die Platte treffen.

Daraus und aus der Tatsache, daß alle  $C_n^+$ -Ionenarten die gleiche reduzierte Schwärzungskurve aufweisen, kann man die Empfindlichkeit der Photoplatte auch für die anderen  $C_n^+$ -Ionenarten bestimmen, wenn es gelingt, die Proportionalitätsfaktoren  $\beta_i$  zwischen reduzierter Teilchendichte  $\nu_i^*$  und der wirklichen Teilchendichte  $\nu_i$  zu ermitteln. Die kritische reduzierte Teilchendichte  ${}^0\nu_i^*$  ist gegeben durch

$${}^0\nu_i^* = {}^0\nu_{12}^* \cdot \beta_{12} = {}^0\nu_x \beta_x .$$

Daraus folgt für die kritische Teilchendichte  ${}^0\nu_x$  der  $C_x^+$ -Ionen, die eine gerade noch messbare Schwärzung einer Q 2-Platte erzeugt,

$${}^0\nu_x = {}^0\nu_{12} \cdot (\beta_{12}/\beta_x) .$$

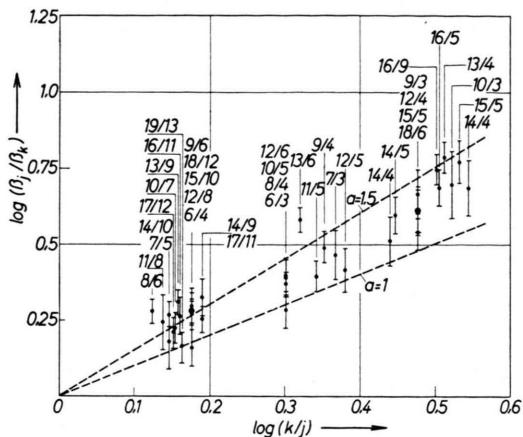


Abb. 10. Abhängigkeit des Empfindlichkeitsverhältnisses  $\beta_j/\beta_k$  für  $C_j^-$ - und  $C_k^+$ -Ionen einer Energie von 14 keV bei der Ilford Q 2-Platte in Abhängigkeit vom Atomzahlverhältnis  $k/j$ .

Das Verhältnis  $\beta_j/\beta_k$  kann man aber bestimmen, wenn man das Verhältnis der Teilchenzahlen ( $N_k/N_j$ ) der beiden Molekülarten  $C_k$  und  $C_j$ , das Verhältnis der reduzierten Teilchenzahlen ( $\nu_k^*/\nu_j^*$ ) und das Verhältnis der Linienbreiten ( $B_k/B_j$ ) aus einer Aufnahme kennt (siehe Abb. 9). Es ist nämlich

$$\frac{\beta_j}{\beta_k} = \frac{(\nu_k B_k) / (\nu_j B_j)}{(\nu_k B_k \beta_k) / (\nu_j B_j \beta_j)} = \frac{N_k/N_j}{(\nu_k^*/\nu_j^*) \cdot (B_k/B_j)}.$$

Das Verhältnis ( $N_k/N_j$ ) der Kohlenstoffmolekülionen im Massenspektrum kann man elektrometrisch messen. ( $\nu_k^*/\nu_j^*$ ) kann man aus der photographisch

aufgenommenen Massenspektrum ermitteln und die Linienbreiten verhalten sich wie die Wurzeln aus den Massen der Ionen, es ist also  $B_k/B_j = \sqrt{k/j}$ . Es zeigt sich, daß  $\beta_j/\beta_k$  systematisch mit dem Verhältnis der Atomzahlen ( $k/j$ ) variiert. In Abb. 10 ist

$$\log\{(\nu_k/\nu_j) / (\nu_k^*/\nu_j^*)\} = \log(\beta_j/\beta_k)$$

als Funktion von  $\log(k/j)$  mit den entsprechenden Fehlern aufgetragen. Das Ergebnis ist eine breite Spur von Meßpunkten, die mit wachsendem  $k/j$  ansteigt. Mit kleiner werdendem Verhältnis  $k/j$  wird auch  $\beta_j/\beta_k$  kleiner, wie es physikalisch sinnvoll ist, da bei Ionen mit sehr viel Atomen das Hinzufügen eines weiteren Atoms nur noch verschwindend wenig Einfluß auf das Schwärzungsvermögen haben kann und schließlich Ionen mit gleicher Atomzahl gleiche Schwärzungsvermögen [ $(\beta_j/\beta_k) = 1$  für  $k=j$ ] zeigen müssen. Wenn man den Verlauf dieser Spur durch eine Gerade, die durch den Punkt  $\log(\beta_j/\beta_k) = 0$

Atomzahl <i>n</i>	Nachweisbare Ionendichte Ionen/mm <sup>2</sup>
28	$6 \cdot 10^5$
20	$4 \cdot 10^5$
12	$2 \cdot 10^5$ *)
8	$1 \cdot 10^5$
4	$5 \cdot 10^4$

Tab. 1. Nachweigrenzen molekularer Kohlenstoffionen  $C_n^+$  von 14 keV für Ilford Q 2-Platten bei 1 mm<sup>2</sup> geschwärzte Fläche. [ \*) Direkt gemessener Wert; die anderen Werte wurden mit Hilfe der Massenabhängigkeit geschätzt.]

Autor	Quelle	Ionen	Energie keV	Plattenmaterial	Ionenzahl pro mm <sup>2</sup> für nachweisbare Linien
W. RALL	Phys. Rev. <b>70</b> , 112a (1946)	Pd <sup>+</sup> , Ir <sup>+</sup>	12	?	$10^7$
L. G. LEWIS R. J. HAYDEN	Rev. Sci. Instrum. <b>19</b> , 598 (1948)	einfachgeladene Atomionen	8	Eastmann III 0	$10^9$
J. GEERK P. BRIX	Z. Phys. <b>125</b> , 767 (1949)	H <sup>+</sup>	6	Schumann	$10^7$ *)
dieselben	dieselbe	H <sup>+</sup>	6	Agfa-Autolit	$10^9 - 10^{11}$ *)
H. EWALD H. HINTEN-BERGER	Methoden und Anwendungen d. Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1953	einfachgeladene Ionen	15—20	Ilford Q 1	$10^5 - 10^7$
H. D. CRAIG G. A. ERROCK J. D. WALDRON	Joint Conference on Mass Spectrometry London 1958	einfachgeladene Atomionen	18	Ilford Q 2	$5 \cdot 10^4$ *)

Tab. 2. Nachweigrenzen für Ionen mit Energien zwischen 5 und 20 keV durch Photoplatte.

\*) Schätzungen nach Angaben der Verfasser.

<sup>6</sup> A. O. NIER, Phys. Rev. **77**, 789 [1950].

geht, anzunähern versucht, so erhält man, allerdings mit großen Fehlern

$$\beta_j/\beta_k = (k/j)^a \quad (1 \leqq a \leqq 1,5).$$

Setzt man  $a = 1,25 \pm 0,25$ , so kann man damit aus dem vorher für  $C_{12}^+$ -Ionen ermittelten Ergebnis über die Mindestzahl  ${}^0\nu_{12}$  von Ionen pro  $\text{mm}^2$ , die zu einer gerade noch erkennbaren Schwärzung der Q 2-Platten führen, die Mindestdichten  ${}^0\nu_n$  pro  $\text{mm}^2$  der  $C_n^+$ -Ionen abschätzen. Wir setzen demnach versuchs-

weise

$${}^0\nu_n = {}^0\nu_{12} \cdot (n/12)^{1,25}.$$

Tab. 1 gibt die aus dieser Beziehung folgenden Nachweisgrenzen der Ilford Q 2-Platten für  $C_n^+$ -Ionen einer Energie von 14 keV als Funktion der Atomzahl  $n$  wieder. Zum Vergleich dazu sind in Tab. 2 Angaben anderer Autoren über die Nachweisgrenzen von Photoplatten für Ionen im Energiebereich zwischen 5 und 20 keV zusammengestellt.

## Isotopenanreicherung bei Mg, Ca, Sr und Ba durch Ionenwanderung in geschmolzenen Halogeniden

Von A. NEUBERT \*, \*\* und A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 16 a, 685—692 [1961]; eingegangen am 5. April 1961)

Für die Beweglichkeiten  $b_{+-}$  isotoper Kationen der Massen  $m_+$  wurden in fünf Salzen die Masseneffekte  $\mu_+ = \Delta b_{+-} m_+ / \Delta m_+$  bestimmt:

$\text{MgCl}_2$	(790 °C):	$\mu_+ = -0,102 \pm 0,01$ ,
$\text{CaCl}_2$	(850 °C):	$\mu_+ = -0,051 \pm 0,003$ ,
$\text{CaBr}_2$	(850 °C):	$\mu_+ = -0,063 \pm 0,003$ ,
$\text{SrCl}_2$	(1000 °C):	$\mu_+ = -0,036 \pm 0,002$ ,
$\text{BaCl}_2$	(1080 °C):	$\mu_+ = -0,019 \pm 0,002$ .

Es zeigt sich, daß unter den 2—1-wertigen Salzen diejenigen einen besonders großen Masseneffekt der Kationenbeweglichkeiten besitzen, welche wie  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  beim Erstarren ein Schichtengitter bilden.

Für die Anreicherung von  $^{46}\text{Ca}$  werden Kostenberechnungen mitgeteilt.

Die Beweglichkeitsunterschiede isotoper Ionen der geschmolzenen Erdalkalihalogenide sind bisher nicht untersucht worden, weil die Schmelzpunkte dieser Salze verhältnismäßig hoch liegen (vgl. Tab. 1).

	Mg	Ca	Sr	Ba
Metall	650	849	770	717
Chlorid	716	782	875	962
Bromid	700	730	643	850
Iodid	650	740	515	740

Tab. 1. Schmelzpunkte (in °C) von Erdalkalien und ihren Halogeniden nach Gmelins Handbuch.

Das gegenwärtige praktische Interesse an billigen Verfahren zur Anreicherung des im natürlichen Ca nur mit 0,003% vertretenen Isotopes  $^{46}\text{Ca}$ , aus dem durch  $(n,\gamma)$ -Prozeß  $^{47}\text{Ca}$  (Halbwertszeit 4,7 d) für medizinische Zwecke (Knochenkrebsdiagnose) hergestellt wird, gab uns den Anlaß, eine diesbezügliche Studie an  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaBr}_2$ , in die wir auch

$\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  einbezogen, nunmehr durchzuführen.

Außer den Meßergebnissen und ihrer Diskussion geben wir am Schluß der Arbeit einen Ausblick auf die mögliche Kombination des elektrolytischen mit dem elektromagnetischen Verfahren zur Anreicherung von  $^{46}\text{Ca}$ .

Für die Messung des Masseneffektes  $\mu$  der Kationenbeweglichkeit  $b$  haben wir das Salz zwischen zwei Kohleelektroden geschaltet, an denen das betreffende Halogengas stets anwesend war, so daß sich an der Kathode kein Metall abscheiden konnte. Aus der Anreicherung der schweren Isotope im kleinen gehaltenen Anodenraum und dem anschließenden Teil des Diaphragmas wurde der Masseneffekt bestimmt nach der Formel<sup>1</sup>

$$\frac{\Delta b}{b} = \mu \frac{\Delta m}{m} = \left( \frac{N_i}{N_{i0}} - \frac{N_k}{N_{k0}} \right) \frac{NF}{Q}.$$

$Q$  = Strom-Zeitintegral.  $F$  = FARADAYSche Konstante.

\* Dissertation, Mainz 1961.  
\*\* Gesellschaft zur Förderung der Kernphysikalischen Forschung; als Guest am Max-Planck-Institut für Chemie.  
<sup>1</sup> A. KLEMM, Z. Naturforschg. 1, 252 [1946].