

Primär	(I)	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$
	(II)	$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$
	(III)	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}' + e^-$
	(IV)	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^m + e^-$
	(V)	$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H} + \text{H} + e^-$
	(VI)	$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + 2e^-$
Sekundär	(1)	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$
	(2)	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$
	(3)	$\text{Ar}' + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e^-$
	(4)	$\text{Ar}^m + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+ + e^-$
	(5)	$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$
Tertiär	(a)	$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$

Tab. 3.

Aus dem angegebenen Reaktionsschema ergibt sich noch, daß q_{21} mit steigendem H_2 -Gehalt zunehmen muß, sobald infolge genügender Stoßzahlen (Druck) die Sekundärprozesse von Ar^+ wirksam werden. Dies ist in Abb. 14 dargestellt. Die abfallenden Geraden bedeuten die Erwartungswerte von q_{21} beim jeweiligen Argon-Partialdruck ohne Sekundärprozesse.

Frau F. BERTHOLD sei für ihre Hilfe bei den Messungen bestens gedankt.

Genaue Relativmessungen des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotopen-Verhältnisses mit Hilfe eines Doppel-Multiplier-Systemes*

VON WALTER SEIBT **, RAINER LUDWIG ** und HEINZ EWALD **

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. 18 a, 1288—1295 [1963]; eingegangen am 5. September 1963)

An einem Massenspektrometer wurde ein Doppelauffängersystem erprobt, welches einen speziell hergestellten Doppelmultiplier enthält. Damit können Vergleiche der Isotopenhäufigkeits-Verhältnisse $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ von Strontium-Proben verschiedener Herkunft mit einer relativen Genauigkeit von 0,2 bis 0,5‰ durchgeführt werden. Voraussetzung ist dabei die sorgfältige, reproduzierbare Einstellung der zu vergleichenden Massenlinien 86 und 87, darüber hinaus in zusätzlich notwendigen Messungen auch der Linien 87 und 88 auf die Spalte des Auffängersystems.

Frühere Untersuchungen¹ an Proben gewöhnlichen Strontiums, die aus Kalkgesteinen verschiedener geologischer Herkunft extrahiert waren, hatten bestätigt, daß nachweisbare Schwankungen des Isotopenhäufigkeitsverhältnisses $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ auftreten, die bis zu etwa 1% betragen. Diese Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer durchgeführt, welches mit einer thermischen Dreifaden-Ionenquelle² ausgerüstet war und bei welchem die Registrierung der Spektren mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers und eines Kompensationslinienschreibers erfolgte. Die dabei erreichte Genauigkeit belief sich auf etwa 2 bis 3 Promille. Sie wurde in erster Linie durch die zeitlichen Intensitätsschwankungen des Ionenstromes begrenzt.

Um die erhaltenen Ergebnisse sicherzustellen und zu verfeinern, wurde der Versuch unternommen, bei

den weiteren Messungen die Genauigkeit wesentlich zu steigern. Durch einige Änderungen an der Ionenquelle wurde ihre Ergiebigkeit und die Konstanz des Ionenstromes beträchtlich erhöht. Weiterhin wurde ein Doppelauffängersystem entwickelt, welches einen speziell hergestellten Doppelmultiplier enthält. Es hat sich gezeigt, daß damit Relativmessungen des Isotopenhäufigkeitsverhältnisses mit einer Genauigkeit von 0,2 bis 0,5‰ vorgenommen werden können.

1. Die Ionenquelle

Als Ionisierungsfaden wurde Rheniumband (0,5 mm × 0,025 mm Querschnitt) verwendet. An Stelle der Probefäden wurden zwei Verdampfungsöffchen für die Substanzen vorgesehen, deren Querschnitt in Abb. 1 wiedergegeben ist. Sie bestehen aus kleinen glasierten

* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation „Genaue Messung des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses mit Hilfe eines Doppel-Multiplier-Systems“ des Diplom-Physikers WALTER SEIBT.

** Neue Anschrift: II. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität, 63 Gießen, Arndtstraße 2.
¹ W. URBACH, W. ACKERMANN, H. EWALD u. R. LUDWIG, Z. Naturforschg. 17 a, 273 [1962].
² M. G. INGRAM u. W. A. CHUPKA, Rev. Sci. Instrum. 24, 518 [1953].



Porzellanröhrchen (Rosalt 7 von Rosenthal), welche beidseitig durch Metallstöpsel verschlossen sind. Zwischen diesen Stöpseln verlaufen im Innern der Röhrchen Wolframheizfäden, welche mit den zu untersuchenden Proben bedeckt sind. Durch ein Loch von 2 mm Durchmesser in der Wand jedes Röhrchens kann die verdampfte Probe austreten. Relativ gut gebündelte Dampfstrahlen treffen so auf den Ionisierungsfaden, der zentral etwas nach rückwärts versetzt zwischen den Öffnen angebracht ist. Die etwas stoßweise Verdampfung von den Probefäden wird durch die die Fäden umgebenden Dampfvolamina innerhalb der Röhrchen aufgefangen, so daß aus den Öffnungen merklich konstantere Dampfstrahlen austreten. Die weitgehende Abkapselung der Probefäden innerhalb der Röhrchen gegenüber ihrer Umgebung setzt auch eventuell vorhandene Memory-Effekte herab. Durch eine Reihe von Versuchen konnte gezeigt werden, daß mittels der beiden Öffnen abwechselnd verschiedene Proben analysiert werden können, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Durch die Anordnung der Öffnen kann der Einfluß einer gegenseitigen direkten Bestrahlung genügend klein gehalten werden.

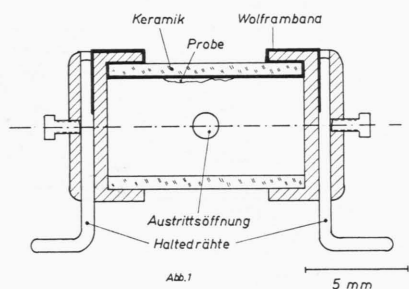


Abb. 1. Querschnitt durch die Verdampfungsöffnen.

Außerdem kann durch Zufuhr von Sauerstoff in die Ionenquelle die Ausbeute von Sr-Ionen heraufgesetzt werden³⁻⁵. Bei Anwesenheit von Sauerstoff bedeckt sich die Oberfläche des Rhenium-Ionisierungsfadens mit einer Dipolschicht. Diese hat eine Erhöhung der Austrittsarbeit und damit eine gesteigerte Ionenausbeute zur Folge. Dieser Vorgang hängt jedoch stark vom Partialdruck des Sauerstoffes und von der Temperatur des Ionisierungsfadens ab. Es hat sich gezeigt, daß die Zunahme der Ionisierungsausbeute in einer Sauerstoffatmosphäre bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum erreicht schon bei relativ geringem Partialdruck eine beträchtliche Höhe und steigt bei weiterer Sauerstoffzugabe nicht mehr an. Der Verlauf dieser Kurve ist für einen Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr aus Abb. 2 zu erkennen.

Für die Ionisation von Strontium auf Rhenium ergaben sich als optimale Werte für die Ionierungs-

fadentemperatur etwa 1600 bis 1700 °C und für den Sauerstoffpartialdruck ungefähr 10^{-5} Torr. Wichtig ist hierbei, daß der Ionisierungsfaden vorher durch sorgfältiges Ausheizen von Fremdstoffen gereinigt wird, damit sich die Dipolschicht gut ausbilden kann. Bei guter Vorbehandlung des Fadens konnte durch die Sauerstoff-Zugabe in der Regel eine Steigerung des Sr-Ionenstromes um einen Faktor 20 bis 50 erreicht werden. Für die Analysen genügten Substanzmengen von weniger als 100 Mikrogramm, mit denen nach sorgfältigem Hochheizen über mehrere Stunden konstante Ströme in der Größenordnung von 10^{-12} A für die ^{87}Sr -Linie erhalten wurden.

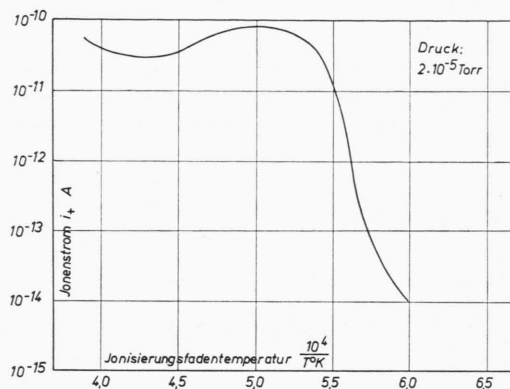


Abb. 2. Abhängigkeit des Sr^+ -Ionenstromes von der reziproken Ionisierungsfadentemperatur⁵ bei einem Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.

2. Die Meßanordnung

Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung der gesamten Doppelauffänger-Anordnung. Die Ionenstrahlen zweier benachbarter Massenzahlen, z. B. 86 und 87 (oder 87 und 88), treten von links her durch die Spalte S und S', die sich am Ort der Bildkurve des Massenspektrometers befinden und gerade den richtigen Abstand voneinander haben (ungefähr 2,3 mm von Spaltmitte zu Spaltmitte). Danach werden die beiden Strahlen durch elektrische Querfelder zwischen den Elektro-

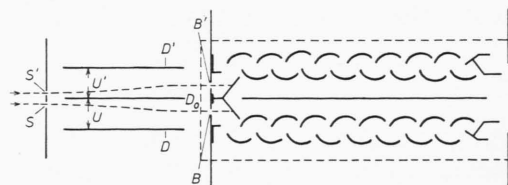


Abb. 3. Schematische Darstellung der Meßanordnung mit Doppelspalt, Ablenkelektroden und Multipliersystem.

³ W. WEIERSHAUSEN, Symposium on Mass Spectrometry, Oxford 1961.

⁴ A. BÄUML, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1963.

⁵ H. MAHLEIN, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1963.

den D_0 und D bzw. D' (Länge 50 mm, Plattenabstand 10 mm) so weit auseinander gedrückt, daß sie mitten durch die 10 mm voneinander entfernten Eintrittsspalte B und B' des Doppelmultiplier-Systems hindurchtreten. Bei einer Ionenenergie von etwa 3,6 keV werden dazu Ablenkspannungen von etwa 200 V benötigt. Die Spannungen für die beiden Querfelder können getrennt geregelt werden und außerdem besteht die Möglichkeit, das Potential beider Kondensatoren zusammen gegenüber den geerdeten Spalten S und S' zu verändern, da die Linienformen dadurch erheblich beeinflußt werden können.

Die beiden Multiplier sind vollkommen gleichartige 17-stufige Systeme mit Cu-Be-Dynoden. Sie sind parallel und symmetrisch zur Richtung der ankommenden Strahlen nebeneinander angeordnet. Um den Abstand der beiden Eintrittsspalten B und B' möglichst klein zu halten, wurden die ersten Dynoden beider Vervielfacher in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise aus einem Stück gefertigt. Eine bestimmte minimale Breite des Mittelsteiges zwischen B und B' konnte dabei nicht unterschritten werden, da die Fokussierungsbedingungen für die Sekundärelektronen, die aus den ersten Dynoden herausgeschlagen werden, sehr vom Auftreffort der Ionen abhängig sind. Sie sind optimal, wenn die Ionen etwa 5 mm von der Mittelebene zwischen beiden Multipliern auf die ersten Dynoden auftreffen. Wenn die Auftrefforte der Ionen näher an dieser Mittelebene liegen oder auch weiter davon entfernt, sind die Fokussierungsbedingungen ungünstiger, so daß die Sekundärelektronen mit geringerer Ausbeute zu den zweiten Dynoden gezogen werden und dementsprechend der Gesamtvervielfachungsfaktor kleiner wird. Dies würde sich insbesondere für quantitative Messungen sehr störend auswirken. Aus diesem Grunde werden die Strahlen beider Linien durch die Ablenk Kondensatoren auf den optimalen Abstand von 10 mm gebracht.

Um eine gegenseitige Beeinflussung durch herumirrende Elektronen möglichst auszuschalten, wurde zwischen beiden Multipliern eine Glimmerplatte angebracht. Die gesamte Anordnung des Doppelmultipliers befindet sich in einem Glasrohr von 60 mm Durchmesser und 120 mm Länge und ist damit innerhalb des Vakuumgehäuses des Spektrometers montiert. Um den Einfluß des Streufeldes des Trennmagneten auf die Elektronenbahnen zwischen den Dynoden auszuschalten, wurden die SEV mit einer Mu-Metall-Abschirmung umgeben. Auch elektrostatische Felder sind in der Nähe der Eintrittsöffnungen B und B' möglichst klein zu halten, da ein Durchgriff in die Räume zwischen den ersten und zweiten Dynoden ebenfalls sehr störend auf die Elektronenbahnen einwirken würde. Es wurde daher darauf geachtet, daß der Abstand zwischen den Elektroden D_0 , D , D' und den Öffnungen B , B' nicht zu gering war und auch die Ablenkspannungen keine zu hohen Werte annehmen. Für den Vergleich der Aus-

gangsströme der beiden Multiplier wurde ein Cary Electrometer-Amplifier-Balance-System der Applied Physics Corporation verwendet, das speziell für Doppelauffängermessungen⁶⁻⁸ entwickelt worden ist. Der Doppel-Multiplier wurde nach unseren Angaben von der Abteilung für Industrielle Forschung des Instituts für Technische Physik der ETH Zürich hergestellt.

Eine der hier beschriebenen ähnliche Anordnung von 2 Multipliern zur Relativmessung von Isotopenhäufigkeitsverhältnissen ist unabhängig von dieser Arbeit von DIETZ entwickelt worden⁹. Es wurde dabei von der Möglichkeit der Ionenzählung Gebrauch gemacht.

3. Die Justierung der Linien auf die Spalte

Um zu erreichen, daß die Ionenstrahlen bei den Messungen immer möglichst genau durch die Mitten der Spalte S und S' bzw. B und B' hindurchfliegen und damit auch immer möglichst genau auf dieselben Stellen der ersten Dynoden auftreffen, wurde das folgende Einstellverfahren angewendet. Der Spalt S' hat eine Weite von etwa 0,5 mm, was bei der Auflösung des Massenspektrometers von etwa 250 ungefähr der Linienbreite entspricht. Dagegen ist der Spalt S auf etwa 1,0 mm geöffnet. Das kann man sich leisten, da das Auflösungsvermögen groß genug ist. Die Spalte B und B' haben beide eine Breite von 1,3 mm. Zur richtigen Einstellung der Ablenkspannungen U und U' werden die Ausgänge der beiden Multiplier vorübergehend an die Eingänge eines Differenzverstärkers angeschlossen, dessen Ausgang mit einem Oszillographen verbunden ist. Weiterhin wird der Beschleunigungsspannung der Ionenquelle ebenfalls vorübergehend eine Sägezahnspannung zugeschaltet, die mit der Zeitablenkung des Oszillographen synchron läuft. Damit kann man bei richtiger Einstellung des Magnetstromes einmal die über die Spalte S bzw. S' hinweglaufenden Spektren nach Belieben einzeln auf dem Oszillographenschirm sichtbar machen und durch Einstellung der Spannungen U und U' grob auf maximale Intensität einstellen. Wegen der unterschiedlichen Spaltbreiten von S und S' haben sie entsprechend verschiedene Linienbreiten und infolge der Eigenschaften des Differenzverstärkers verschiedenes Vorzeichen. Wegen des entsprechend abgestimmten Spaltabstandes sind beide Einzelspektren ziemlich genau um eine Masseneinheit gegeneinander verschoben (Abb. 4 a und b). Zum anderen kann man beide Spektren gleichzeitig auf den Differenzverstärker und den Oszillographenschirm geben, also das Differenzspektrum sichtbar machen (Abb. 4 c). Dieses zeigt dann bei den breiten Linien 86 und 87 tiefe Einsattelungen, die durch die Überlagerung mit den schmalen Linien 87 und 88 des anderen Einzelspektrums zustande kommen. Die Spannungen U oder U' werden dann etwas nachreguliert, derart, daß die Einsattelungen möglichst

⁶ A. O. NIER, E. P. NEY u. M. G. INGRAM, Rev. Sci. Instrum. **18**, 294 [1947].

⁷ A. O. NIER, Rev. Sci. Instrum. **18**, 398 [1947].

⁸ C. R. MCKINNEY, J. M. MCCREA, S. EPSTEIN, H. A. ALLEN u. H. C. UREY, Rev. Sci. Instrum. **21**, 724 [1950].

⁹ L. A. DIETZ, Vortrag gehalten bei der ASTM Mass Spectrometry Conference in New Orleans, 3.—8. Juni 1962.

symmetrisch erscheinen. Dann ist gewährleistet, daß die Linien benachbarter Massenzahlen weitgehend in Phase über die entsprechenden Spalte hinweglaufen. Die Spannungen U und U' werden danach nicht mehr verändert. Die Sägezahnspannung wird wieder aus der Beschleunigungsspannung herausgenommen und der Differenzverstärker nebst Oszillograph durch das Cary Master-Slave-System ersetzt.

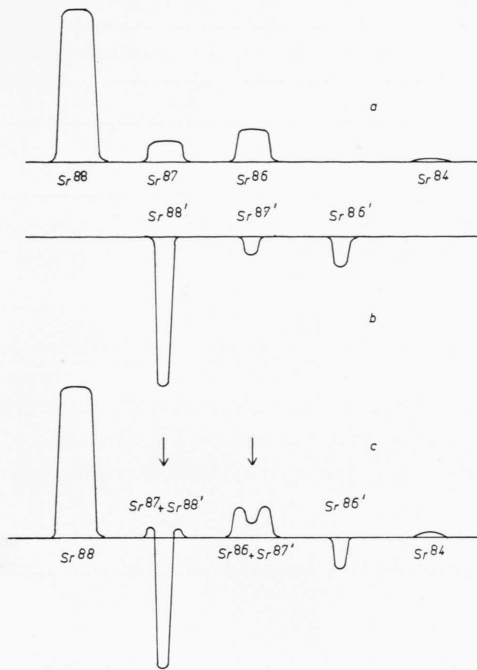


Abb. 4. Schematische Darstellung der am Oszillographenschirm bei der Justierung entstehenden Spektren: a) Einzelspektrum herrührend von den durch S hindurchgehenden Ionen, b) Einzelspektrum herrührend von den durch S' hindurchgehenden Ionen, c) Differenzspektrum.

4. Die eigentlichen Messungen

Das Magnetfeld wird dann so eingestellt, daß die Strahlen der Linien 87 und 86 mitten durch die Spalte S' und B' bzw. S und B hindurchfliegen. Für das Verhältnis der Ausgangsströme der zugehörigen Multiplier wird dann ein bestimmter maximaler Wert A gemessen. Wenn der Magnetstrom etwas verkleinert oder vergrößert wird, die Linien also nach der einen oder anderen Seite auswandern, geht die durch den Spalt S' hindurchgehende Ionenstromstärke früher herunter als die durch S hindurchgehende, weil S' nur halb so breit ist wie S. Das heißt, daß das gemessene Verhältnis der Ausgangsströme in jedem Falle kleiner wird.

Die optimale Einstellung des Magnetstroms ist also erreicht, wenn auf den Maximalwert A des Verhältnis-

ses der Ausgangsströme eingestellt ist. Dies läßt sich mit großer Genauigkeit bewerkstelligen. A gibt nun aber noch keineswegs das gesuchte Isotopenhäufigkeitsverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, weil die resultierenden Ausgangsströme für beide Linien durch verschiedene Einflüsse in unterschiedlichem Maße beeinflusst sind.

Dies wird in der Beziehung

$$A = \frac{^{87}\text{Sr} \cdot v'}{^{86}\text{Sr} \cdot v} \quad (1)$$

durch unterschiedliche unbekannte Faktoren v und v' für die beiden Meßwege berücksichtigt. In diesen Faktoren stecken insbesondere die etwas unterschiedlichen Abschneideeffekte durch die Spaltbacken der verschieden weiten Spalte in beiden Strahlengängen, die unterschiedlichen Vervielfachungsfaktoren der beiden Multiplier, die Einflüsse der etwas verschiedenen Hochohmwiderstände, die unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren der beiden Schwingkondensatorverstärker und auch eventuelle Fraktionierungseffekte in der Ionenquelle. Um diese Faktoren zu eliminieren, wird bei den Meßreihen alternierend mit A unter entsprechender Verstellung des Magnetstromes jeweils auch das Verhältnis

$$B = \frac{^{88}\text{Sr} \cdot v'}{^{87}\text{Sr} \cdot v} \quad (2)$$

in ganz analoger Weise gemessen. Das ist möglich, weil die zugehörigen beiden Massenverhältnisse einander nahezu gleich sind und deshalb keine Veränderungen am Doppelauffängersystem vorgenommen werden müssen. Dabei wird die Annahme zugrunde gelegt, daß sich eventuelle Abschneide- und Fraktionierungseffekte auf beide Verhältnisse A und B genau in gleichem Maße auswirken, und daß im Verlaufe einer Meßserie keinerlei Veränderungen in den elektrischen Einstellungen der ganzen Doppelauffänger-Anordnung vorgenommen werden. Dividiert man die beiden Meßwerte A und B durcheinander, so fallen die unbekannten Faktoren v und v' heraus:

$$\frac{A}{B} = \frac{(^{87}\text{Sr})^2}{^{86}\text{Sr} \cdot ^{88}\text{Sr}} \quad (3)$$

Multipliziert man diese Gleichung noch beidseitig mit dem als genau bekannt und konstant angenommenen Wert C für das $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Häufigkeitsverhältnis¹⁰, so kann man nach dem gesuchten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis auflösen:

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \sqrt{\frac{A \cdot C}{B}} \quad (4)$$

Für C wurde in dieser Arbeit der Zahlwert 8,375 verwendet^{11, 12}. Eine eventuelle Fehlerhaftigkeit dieses Wertes ist ohne Belang, da nur Relativvergleiche des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses zwischen verschiedenen Proben durchgeführt werden sollen und keine Absolutbestimmungen. Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß

¹⁰ P. W. GAST, Bull. Geol. Soc. Amer. **66**, 1449 [1955].

¹¹ A. O. NIER, Phys. Rev. **54**, 275 [1938].

¹² P. M. HURLEY et al.: Variations in Isotopics Abundances of Ca, Sr etc., Tenth Annual Progr. Rep. for 1962.

durch das obige Meßverfahren auch die Auswirkungen solcher Fraktionierungen eliminiert werden, welche schon in der geologischen Vorgeschichte der Proben vor sich gegangen sein mögen, sofern diese Effekte näherungsweise als proportional zu den relativen Massenunterschieden der beteiligten Isotope angenommen werden können.

Für jede zu untersuchende Probe werden die beiden Verhältnisse *A* und *B* 6- bzw. 5-mal abwechselnd gemessen. Aus einer solchen Meßserie erhält man 10 Werte für das gesuchte $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Häufigkeitsverhältnis, woraus ein Mittelwert gewonnen werden kann. Um den statistischen Fehler zu verkleinern, werden für jede Probe 5 bis 10 Meßserien durchgeführt und daraus das endgültige Resultat ermittelt. Zwischen diesen Serien wurde regelmäßig ein als Bezugssubstanz verwendetes Strontium der Firma Merck vermessen [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Herstellungs-Nr. 7873/525741, welches in SrCl_2 überführt worden war]. Vor jeder Meßserie von 10 Werten wurde durch Vergleich der Intensitäten bei den Massenzahlen 84 und 85 der Rubidium-Gehalt der Probe festgestellt. Dieser darf einen bestimmten kleinen Betrag nicht überschreiten, da eine Korrektur des Einflusses von Rb-Beimengungen auf die Meßergebnisse schwer möglich ist. Es schwanken nämlich die in der Literatur angegebenen Werte für das $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ -Häufigkeitsverhältnis selbst bei neueren Arbeiten um mehrere Prozente^{13, 14}. Es wird deshalb darauf geachtet, daß bei den Messungen das $^{85}\text{Rb}/^{84}\text{Sr}$ -Ionenstromverhältnis stets kleiner als 0,05 ist, was durch geduldiges Aufheizen unserer Proben (siehe Abschn. 6, Die Strontiumabtrennung aus den Kalkgesteinen) bisher stets erreicht werden konnte.

5. Die Meßergebnisse

a) Testmessungen

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurde die Standard-Probe von Merck mit einer geringen Menge von angereichertem ^{86}Sr vermischt. Mit der so gewonnenen Mischung und mit der unveränderten Merck-Probe wurde dann abwechselnd eine Reihe von Meßserien für das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Häufigkeitsverhältnis durchgeführt. Die Mittelwerte der Ergebnisse der insgesamt 12 bzw. 13 Serien sind in Tab. 1 aufgeführt.

Zwischen den einzelnen Serien wurden die Ionenquellen gegen andere gleichartige ausgetauscht, die Multiplier vertauscht (was infolge drehbarer Lagerung des Multipliersystems leicht möglich ist) und noch andere Bedingungen verändert, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachzuprüfen. Es wurde

Datum	Merck-Sr	Merck-Sr + ^{86}Sr
1. 3.	0,7182	0,7098
	0,7167	0,7088
4. 3.		0,7095
		0,7085
5. 3.	0,7189	0,7090
	0,7167	0,7082
	0,7185	0,7086
6. 3.		0,7084
7. 3.	0,7159	0,7083
	0,7172	0,7095
	0,7163	0,7086
	0,7162	
	0,7153	
8. 3.	0,7173	0,7092
11. 3.	0,7172	0,7082

Tab. 1. Gemessenes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Häufigkeitsverhältnis.

darauf geachtet, daß für die gleichen Proben stets die gleichen Verdampfungsröhrchen verwendet wurden. Aus den Zahlwerten der Tab. 1 ergeben sich für die Merck-Probe und für die angereicherte Probe die Gesamtmittel

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7170 \pm 0,0003 \text{ bzw. } 0,7088 \pm 0,00015.$$

Die errechneten zufälligen Fehler dieser Endergebnisse belaufen sich demnach auf etwa 0,4 bzw. 0,2 Promille, während die Fehler der einzelnen Meßserien bei etwa 1 bis 2 Promille liegen. Der relative Vergleich der Häufigkeitsverhältnisse zweier Proben läßt sich also auf einige Zehntel Promille genau durchführen. Die Resultate können jedoch nicht als Absolutmessungen der Verhältnisse gewertet werden, weil systematische Fehler vorhanden sein mögen, die alle Werte in gleicher Weise beeinflussen. Ein solcher Fehler kann darin beruhen, daß für *C* ein fester Zahlwert gewählt wurde, der mit vorhandenen, aber nicht ganz so genauen Literaturwerten möglichst gut übereinstimmt.

b) Messungen von Sr-Proben aus Kalkgesteinen

Die oben erläuterte Meßmethode wurde in der Absicht entwickelt, unsere früheren Messungen an Sr-Proben aus Kalkgesteinen mit erhöhter Genauigkeit zu wiederholen und fortzuführen. An vier finnischen Gesteinsproben, die in unserer früheren Veröffentlichung¹ mit Nr. 9, 10, 11 und 12 bezeichnet wurden, wurden Neumessungen vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

¹³ A. O. NIER, Phys. Rev. **79**, 450 [1950].

¹⁴ R. H. TOMLINSON u. A. K. DASGUPTA, Canad. J. Chem. **31**, 909 [1953].

Datum	Probe	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Gesamtmittel)	Abweichung gegen MERCK-Probe (in Promille)	
			diese Arbeit	frühere Arbeit
21. 3.	10	$0,7130 \pm 0,0007$	$5,4 \pm 1,2$	$6,1 \pm 3$
14./16. 3.	9	$0,7137 \pm 0,0003$	$4,5 \pm 0,7$	$1,2 \pm 3$
29. 3./3. 4.	11	$0,7138 \pm 0,00025$	$4,3 \pm 0,6$	$7,8 \pm 3,5$
2./4. 4.	12	$0,7133 \pm 0,0003$	$5,0 \pm 0,7$	$5,3 \pm 4,5$
		Mittel:	$4,8 \pm 0,3$	$5,1 \pm 1,5$

Tab. 2. Strontium aus den finnischen Gesteinsproben.

Zwischen den Meßserien an den Gesteinsproben wurde immer wieder die als Standard verwendete Probe von MERCK vermessen. Aus 44 Meßserien ergab sich dabei für diese Probe der Mittelwert

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{Merck}} = 0,7169 \pm 0,0002.$$

Auf diesen Mittelwert wurden die für die Gesteinsproben erhaltenen Resultate bezogen. Die vorletzte Spalte der Tab. 2 gibt die relativen Abweichungen der für diese Proben gemessenen Isotopenverhältnisse gegenüber der Merck-Probe an. Diese Abweichungen betragen in recht guter Übereinstimmung ungefähr 5%. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die finnischen Proben alle der gleichen Formation entstammen. Ihr geschätztes Alter beläuft sich auf etwa $1,6 \cdot 10^9$ bis $1,8 \cdot 10^9$ Jahre. Vergleicht man die Abweichungen mit den in der letzten Spalte von Tab. 2 angeführten früher gemessenen Abweichungen¹ für diese Proben, so schwanken letztere im einzelnen zwar wesentlich stärker, ihr Mittelwert von 5,1% stimmt jedoch mit den neuen Messungen (4,8%) gut überein. Hieraus ergibt sich eine Bestätigung der in der früheren Veröffentlichung¹ gezogenen Folgerung, daß der Verhältniswert $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in 10^9 Jahren in der Erdkruste relativ etwa um einen Betrag von 0,003 zunimmt.

6. Die Strontium-Abtrennung aus den Kalkgesteinen

Das Calcium/Strontium-Verhältnis in Kalkgesteinen beträgt etwa 10^3 bis 10^4 . Das Problem der Abtrennung des Strontiums besteht wegen dieses ungünstigen Mengenverhältnisses und wegen der chemischen Affinität beider Elemente im wesentlichen

in seiner Trennung vom Calcium. Die Beseitigung aller übrigen in den Gesteinen vorkommenden Elemente ist, abgesehen vom Barium, relativ einfach.

Es wird folgendes Verfahren verwendet¹⁵: 200 bis 300 g des Gesteines werden zunächst zerkleinert und dann mit mittelstarker Salpetersäure aufgelöst. Nach dem Filtrieren wird die Lösung etwas eingedickt und dann unter ständigem Rühren soviel rauchende, 100-proz. Salpetersäure hinzugegeben, bis ein kräftiger Niederschlag entsteht, der etwa 70% der Masse des aufgelösten Gesteines ausmachen kann. In Lösung bleiben dabei außer Ba und Pb fast alle anderen Elemente, vor allem Fe, Mg, K, Na, Al, Cu. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und die Fällung nochmals in der gleichen Weise durchgeführt. Diesmal wird der Niederschlag getrocknet und gewogen, um daraus eine definierte Lösung, z. B. 1000 mg Ca-Nitrat pro ml H_2O , herstellen zu können. Um aus einer solchen Lösung dieser oder einer anderen geeigneten Konzentration die darin enthaltenen Sr-Mengen abzutrennen, erwies sich die Konzentrationsfällung nach WILLARD und GOODSPEED¹⁶ als beste Methode. Aus einer wäßrigen Lösung, die Sr^{++} - und Ca^{++} -Ionen enthält, fällt bei Zugabe von rauchender Salpetersäure zuerst das Sr und dann das Ca als Nitrat aus, falls die Konzentrationen der Sr^{++} - und Ca^{++} -Ionen etwa gleich groß sind. Nach dem Ca, bzw. überhaupt nicht, fallen dabei die Nitrate fast aller anderen Elemente aus. Nach dem Massenwirkungsgesetz hängt der Beginn der Niederschlagsbildung von Sr-Nitrat bzw. Ca-Nitrat bei Salpetersäure-Zugabe von der Konzentration der Sr- bzw. Ca-Ionen ab. Je höher die Konzentration dieser Ionen ist, desto früher fällt das betreffende Nitrat aus. Bei im Vergleich zum Sr-Gehalt sehr hohen Ca-Konzentrationen kann das Ca-Nitrat deshalb auch vor dem Sr-Nitrat oder mindestens gleichzeitig ausfallen.

Es wurde deshalb in Vorversuchen zunächst festgestellt, bei welcher Säurezugabe die Niederschlagsbildung in einer besonders hergestellten Probelösung mit bestimmter Salzkonzentration (mg Nitrat pro ml H_2O) einsetzt. Diese Säurezugabe wird in ml HNO_3 pro ml H_2O der Lösung angegeben. Beispielsweise wurde eine Probelösung hergestellt, die 1 mg Sr-Nitrat pro 1 ml H_2O enthält. In 6 bis 8 kleine Bechergläser wurden je 2 ml dieser Lösung eingefüllt und der Inhalt jedes Gläschens mit einer bestimmten kleinen Menge von radioaktivem ^{90}Sr versetzt. Aus einer Pipette wurde dann tropfenweise unter ständigem Rühren mit einem Glasstab in unterschiedlichen Mengen rauchende Salpetersäure zu den Probelösungen in den verschiedenen Gläsern gegeben. Nach halbstündigem Stehenlassen wurden die einzelnen Probelösungen mit Filtertiegeln der Größe OA1 filtriert und die Aktivitäten der an den Böden der Tiegel befindlichen Niederschläge mit einem Gluckenzählrohr gemessen, das in bestimmtem kleinem

¹⁵ R. LUDWIG, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1961.

¹⁶ H. H. WILLARD u. E. W. GOODSPEED, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. 8, 414 [1936].

Abstand über die Tiegel gehalten wurde. Diese Aktivitäten sind proportional zu den Mengen der ausgefallenen Sr-Nitrat-Niederschläge. Die Aktivitäten wurden in Impulsen pro Minute in Abb. 5 für verschiedene Sr-Konzentrationen als Funktion der Säurezugabe aufgetragen. Wie zu erwarten, setzt die Niederschlagsbildung um so früher ein, je höher die Sr-Konzentration ist.

Ähnlich wurde beim Calcium verfahren (Abb. 6). Hier wurden aber wesentlich größere Ca-Konzentrationen verwendet, entsprechend den großen Ca/Sr-Verhältnissen in den Kalkgesteinen. Auch in diesem Falle wurden die hergestellten Probelösungen mit geringen Mengen von ^{90}Sr indiziert. Diese sehr geringen Sr-Mengen werden durch Zugaben von rauchender Salpetersäure allein nicht ausgefällt. Sie fallen jedoch zusammen mit den ersten auftretenden Niederschlägen von Ca-Nitrat aus und können also zur Anzeige des Beginns dieser Niederschläge dienen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Kurven in Abb. 6 bei größer werdenden Säurezugaben wieder abfallen, nachdem eine Impulszahl von etwa 3000 pro Minute erreicht worden ist. Das ist ein meßtechnischer Effekt. Bei den Ca-Lösungen werden die Niederschlagsschichten in den Filtertiegeln in sol-

chen Fällen bereits so dick, daß Absorption der β -Teilchen in den Schichten eintritt. Die Maxima in den Kurven zeigen etwa die Stellen in den Säurezugaben an, bei denen die Niederschlagsbildungen von Ca-Nitrat besonders stark werden. Ein Vergleich von Abb. 5 und Abb. 6 zeigt, daß bei sehr großen Konzentrationsunterschieden das Ca vor dem Sr ausfallen kann.

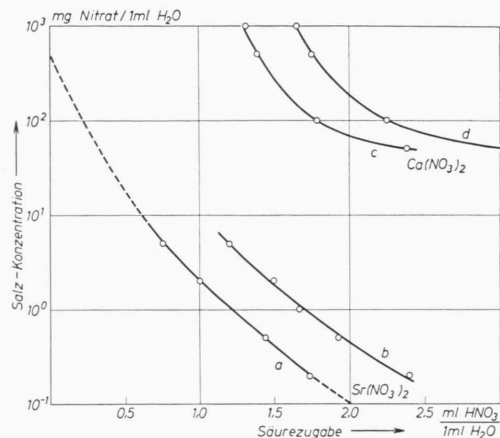


Abb. 7. Die Konzentrationsfällung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aus Lösungen bestimmter Konzentrationen an Hand von Abb. 5 und 6 in einem Diagramm dargestellt.

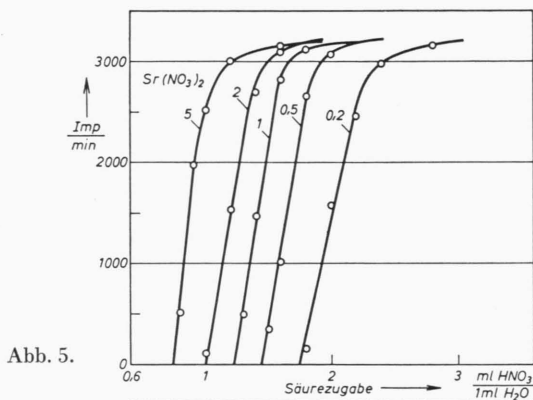


Abb. 5.

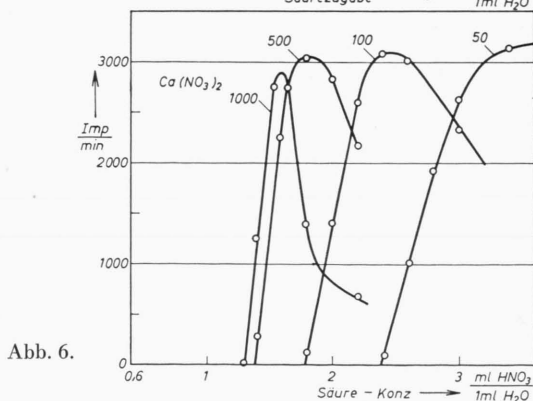


Abb. 6.

Abb. 5. Die Fällung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ aus Lösungen bestimmter Konzentrationen. Die Zahlen an den Kurven geben die Salzkonzentration in mg des betreffenden Nitrats pro 1 ml H_2O an.

Abb. 6. Die Fällung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aus Lösungen bestimmter Konzentrationen.

Für die praktische Durchführung der Sr-Abtrennungen aus den Kalkgesteinen wurden die Abb. 5 und 6 zu einem Diagramm (Abb. 7) vereinigt. Auf der Abszisse ist wieder die Säurezugabe, auf der Ordinate jedoch die Salzkonzentration aufgetragen. Kurve a zeigt, bei welcher Säurezugabe die Niederschlagsbildung des Sr-Nitrats einsetzt. Kurve c zeigt das Analoge für Ca. Kurve b gibt an, bei welcher Säurezugabe etwa 90% des in Lösung gewesenen Sr ausgefallen sind. Kurve d dagegen gibt an, bei welcher Säurezugabe eine stärkere Niederschlagsbildung ($>10\%$ des vorhandenen Ca) beim Ca auftritt (Maxima der Kurven in Abb. 6). Liegt z. B. in dem betreffenden Gestein ein Ca/Sr-Verhältnis von 10^3 vor, so besteht beispielsweise die Möglichkeit eine Lösung herzustellen, die 1000 mg Ca-Nitrat pro ml H_2O und 1 mg Sr-Nitrat enthält, oder auch eine solche, die 500 mg Ca-Nitrat und 0,5 mg Sr-Nitrat pro ml H_2O enthält. Aus Abb. 7 ist zu ersehen, daß es in unserem Beispiel notwendig ist, sich die konzentriertere Lösung herzustellen, da nur in diesem Falle das Sr früher ausfällt.

Hat man sich aus dem Gestein, wie eingangs in diesem Abschnitt beschrieben, eine Ca-Nitrat-Lösung bekannter Konzentration hergestellt, dann kann man mit Hilfe von Abb. 7 durch wiederholtes dosiertes Fällen, Abfiltrieren, Trocknen, Abwägen und Wiederauflösen das beigemengte Sr qualitativ abtrennen. Fünf- bis achtmaliges Füllen führt in der Regel zum Ziel. Hat man eine Lösung von 1000 mg Ca-Nitrat pro ml H_2O vorliegen, so ist eine Säurezugabe von mindestens 1,6 ml HNO_3 pro ml H_2O der Lösung notwendig, um einen beträchtlichen Anteil des Ca zu fällen (Kurve d

in Abb. 7). Zeigt sich z. B. bereits bei der Säurezugabe 1,0 ml HNO_3 pro ml H_2O ein Niederschlag, so geht aus Kurve a hervor, daß etwa 2 mg Sr-Nitrat pro ml H_2O in der Lösung vorhanden sind. Die letzten der vorgenommenen Fällungen werden so ausgeführt, daß man mit den Säurezugaben nicht mehr bis zur Kurve c der beginnenden Ca-Ausfällung herangeht.

Bei Vorhandensein von Ba, das knapp vor dem Sr ausfällt, ließen sich mit der Methode der Konzentrationsfällung nicht immer gute Trennungen durchführen. Die Trennung erfolgte in diesem Fall auf Grund der

verschiedenen Löslichkeit der entsprechenden Chloride in absolutem Alkohol. In einigen Fällen wurde eine gute Trennung nur mit einem Ionenaustauscher erzielt. Blei wurde nicht gefunden.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung von Mitteln für diese Untersuchungen. — Herrn Dr. W. BAUMGARTNER von der Abteilung für industrielle Forschung des Institutes für Technische Physik der ETH Zürich haben wir für sein Entgegenkommen bei der Herstellung des Doppelmultipliers zu danken.

Über die Entstehung von negativen Ionen aus einigen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Elektronenstoß

Von L. v. TREPKA und H. NEUERT

Aus dem I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg
(Z. Naturforsch. **18 a**, 1295—1303 [1963]; eingegangen am 3. Oktober 1963)

Es wird mit Hilfe eines Massenspektrometers und Sekundärelektronenvervielfachers als Anzeigerät die Bildung stabiler negativer Ionen durch Elektronenstoß, insbesondere durch Elektronenresonanzeinfang, in einigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sowie in niedrigen Alkoholen untersucht. Dabei werden zahlreiche stabile Ionensorten neu gefunden. Infolge der Vielzahl der Dissoziationsmöglichkeiten können nun in einigen Fällen Aussagen über die Elektronenaffinitäten gemacht werden. Vermutlich ist $EA(\text{CH}) \geq 3,1$ eV, $EA(\text{C}_2) \geq 2,9$ eV; $EA(\text{C}_2\text{H}) \geq 2,8$ eV; $EA(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}) \geq 1,5$, wahrscheinlich $\approx 1,5$ eV; einige Reaktionen lassen sich deuten mit $EA(\text{H}) = 0,7 - 0,9$ eV.

Negative Ionen können durch Elektronenstoß auf zwei Arten gebildet werden:

1. Durch einen Elektronenresonanzeinfangprozeß mit Dissoziation



2. durch die Bildung eines Ionenpaares



Beide Prozesse sind schon vielfach untersucht und diskutiert worden, so daß hier auf vorhandene zusammenfassende Literatur verwiesen werden kann, z. B. ¹⁻³. Solche Untersuchungen sind auch von praktischer Bedeutung, da sie Aufschluß geben über die Existenz stabiler negativer Ionen und in günstigen Fällen über die Elektronenaffinität (EA). Die Messungen solcher Vorgänge erfolgen in vielen Fällen unter Verwendung eines geeigneten Massenspektro-

meters. Die hier verwendete Meßanordnung ist schon von KRAUS ⁴ beschrieben worden. Die meisten Untersuchungen sind bisher an anorganischen Molekülen durchgeführt worden. Über die Bildung negativer Ionen an Kohlenwasserstoffen wurde nur selten berichtet. Den Prozeß der Paarbildung an einigen einfachen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen studierten MELTON und RUDOLPH ⁵, Resonanzeinfangprozesse sind von SMITH ⁶ sowie von REESE und Mitarbeitern untersucht worden ⁷. Hier soll über Ergebnisse von Untersuchungen an niederen Paraffinen und Olefinen, einfachen Alkoholen sowie Acetylen und Benzol berichtet werden. In erster Linie wurden die Resonanzeinfangprozesse untersucht; dabei wurden Intensitäten und Appearance-Potentiale (AP), z. Tl. unter Verwendung der RPD-Methode nach FOX ⁸ bestimmt. Zur Orientierung wurden auch die

¹ H. S. W. MASSEY u. E. H. S. BURHOP, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Oxford University Press, Oxford 1952.

² H. S. W. MASSEY, *Negative Ions*, University Press, Cambridge 1950.

³ F. H. FIELD u. J. C. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*, Academic Press, New York 1957.

⁴ K. KRAUS, Diplomarbeit, Hamburg 1961.

⁵ C. E. MELTON u. P. S. RUDOLPH, *J. Chem. Phys.* **31**, 1485 [1959].

⁶ L. G. SMITH, *Phys. Rev.* **51**, 263 [1937].

⁷ R. M. REESE, V. H. DIBELER u. F. L. MOHLER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **57**, 367 [1956].

⁸ R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDASS, *Phys. Rev.* **84**, 859 [1951].