

Über die Bildung von komplexen Lithiumfluoridionen im Hochfrequenzfunkenspektrum zwischen Lithiumfluoridkristallen

H.-J. DIETZE

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Institut für stabile Isotope, Leipzig
(Direktor: Prof. Dr. J. MÜHLENFORDT)

(Z. Naturforsch. 21 a, 862 [1966]; eingegangen am 7. Mai 1966)

Es ist bekannt, daß verschiedene Elemente in Form von mehratomigen Molekülen verdampfen oder sublimieren. Besonders ausgeprägt ist die Bildung von Molekülkomplexen der Elemente der vierten Hauptgruppe des periodischen Systems¹. Aber auch andere Elemente wie Be, Al, Mg und Fe neigen zur Bildung mehratomiger Molekülionen². Aus der Periodizität der vom Hochfrequenzfunkenspektrum stammenden Molekülionen-Massenspektren lassen sich Schlüsse auf den Bau derartiger Komplexe ziehen³. Die Kenntnis über das Auftreten von Molekülkomplexen ist für die massenspektrographische Spurenanalyse von großer Wichtigkeit. Hier kann es durch das Auftreten von Komplexionen der Elemente und Verbindungen zu Linienkoinzidenzen kommen, die das Analysenergebnis verfälschen würden. Ein solcher Fall scheint beim LiF vorzuliegen.

Beim Ionisieren von LiF im Hochfrequenzfunkenspektrum konnte eine große Anzahl von Linien der Komplexionen beobachtet werden. Für die Untersuchungen wurden kleine LiF-Kristalle in Reinstaluminium-Spannelektroden so eingespannt, daß sie etwa 1–2 mm aus den Spannelektroden herausragten oder mit der Al-Oberfläche plan abschlossen. Zwei solcher Elektroden wurden gegeneinander abgefunkt. Für die Ionisierung des LiF ist es nicht unbedingt notwendig, daß ein Funke zwischen den Al-Spannelektroden brennt. Ragen die eingespannten Kristalle mit einer bestimmten Länge aus den Spannelektroden heraus, so bildet sich zwischen den Kristallen ein ruhig brennendes Plasma aus, wobei der Abstand zwischen den Kristallen bis zu 2 mm bestragen kann. Für die Untersuchungen wurden hochreine im Vakuum gezüchtete Kristalle verwendet.

Die im Hochfrequenzfunkenspektrum entstehenden Lithiumfluorid-Komplexionen sind vom Typ

$(^6\text{Li}_k\ ^7\text{Li}_l\ ^{19}\text{F}_m)^+$ (mit $k, l, m = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$).

¹ R. E. HONIG, J. Chem. Phys. 21, 573 [1953].

² J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 16 a, 535 [1961].

Entsprechend den Variationsmöglichkeiten von k , l und m ist die Zahl der entstehenden Komplexe groß, was sich auch in dem linienreichen Massenspektrum ausdrückt.

Mehratomige Li-Molekülionen konnten im Massenspektrum nicht nachgewiesen werden, während mehratomige F-Molekülionen bis F_3^+ nachweisbar waren. Versuche mit anderen Lithiumverbindungen, z. B. Li_2O , bestätigten, daß Lithium keine mehratomigen Molekülionen bildet.

Die Intensität der Linien der LiF-Komplexionen im Massenspektrum sinkt mit zunehmender Molekülgöße stark ab. Maxima der Intensität treten bei Ionen der Zusammensetzung $(\text{Li}_2\text{F})^+$, $(\text{Li}_3\text{F}_2)^+$, $(\text{Li}_4\text{F}_3)^+$ usw. auf, wenn also $(k+l)-1=m$ ist. Da auf jede Platte 8 Spektren verschiedener Exposition untereinander aufgenommen werden, so daß für jede einzelne Massenlinie eine Schwärzungskurve aufgestellt werden konnte, war ein guter Intensitätsvergleich möglich.

Die Tatsache, daß Intensitätsmaxima bei $(k+l)-1=m$ auftreten, deutet auf eine bevorzugte Bildung von einfach geladenen Kettenmolekülen des Typs

$(\text{Li}-\text{F}-\text{Li})^+$, $(\text{Li}-\text{F}-\text{Li}-\text{F}-\text{Li})^+$ usw.

hing. Die Vermutung, daß derartige Kettenmoleküle im Hochfrequenzfunkenspektrum gebildet werden, wurde bereits von FRANZEN und HINTENBERGER² geäußert, die bei Berylliumoxid eine ähnliche Komplexbildung beobachteten.

Auch bei anderen Verbindungen konnte eine solche Komplexbildung beobachtet werden, so z. B. beim NaF, CaF_2 und NaCl. Auch hier werden einfach geladene Kettenmoleküle in der oben dargestellten Art gebildet. Die Zahl und Intensität dieser Komplexe ist jedoch wesentlich geringer als beim Lithiumfluorid. GOLDFINGER⁴ fand mit einer Hochtemperatur-Ionenquelle Komplexe des Typs $(\text{LiF})_n^+$ und $(\text{NaCl})_n^+$ im LiF- bzw. NaCl-Dampf bis $n=4$.

Die Bildung einer großen Zahl von Komplexionen erschwert naturgemäß eine massenspektrographische Spurenanalyse an Lithiumfluorid-Kristallen. Daraüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Ich danke Herrn Dr. W. LÜDKE, VEB C. Zeiss, Jena, für anregende Diskussionen und für die freundliche Überlassung der LiF-Kristalle.

³ E. DÖRNENBURGER, H. HINTENBERGER u. J. FRANZEN, Z. Naturforsch. 16 a, 532 [1961].

⁴ P. GOLDFINGER, in Mass Spectrometry, Academic Press, London 1965, S. 265.



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.