

Über die Bildung von komplexen Lithiumfluoridionen im Hochfrequenzfunken zwischen Lithiumfluoridkristallen

H.-J. DIETZE

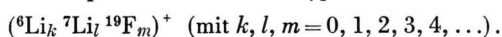
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Institut für stabile Isotope, Leipzig
(Direktor: Prof. Dr. J. MÜHLENPFORDT)

(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 Moleküle². Aus der Periodizität der Hochfrequenzfunken stammenden Moleküle-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 Hochfrequenzfunken 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 betragen kann. Für die Untersuchungen wurden hochreine im Vakuum gezüchtete Kristalle verwendet.

Die im Hochfrequenzfunken entstehenden Lithiumfluorid-Komplexionen sind vom Typ



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

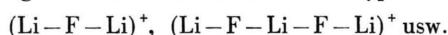
² J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 16 a, 535 [1961].

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

Die Intensität der Linien der LiF-Komplexionen im Massenspektrum sinkt mit zunehmender Molekülgröße 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



hin. Die Vermutung, daß derartige Kettenmoleküle im Hochfrequenzfunken 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. Darüber 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. DÖRNBURGER, H. HINTENBERGER u. J. FRANZEN, Z. Naturforsch. 16 a, 532 [1961].

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

