

(Dissoziative Rekombination, Koeffizient  $\alpha_d$ ;  $X'$ : angeregtes Atom;  $E$ : Energie).

Der Prozeßtyp (I) hat nach den bisherigen Erfahrungen an Edelgasen nur sehr kleine  $\alpha_r$ -Werte von der Größenordnung  $< 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$  und scheidet damit völlig aus. Damit ist auf Grund von (10) sichergestellt, daß bei überwiegender Intensität der Effusionsströme von  $X^+$ , auch  $[X^+]$  dominiert gegenüber  $[X_2^+]$  u. a. Wesentlich höhere Werte  $\alpha_d \approx 10^{-6}$  sind dagegen mit der Mikrowellenmethode am absterbenden Plasma gemessen worden, jedoch bei Drucken  $\geq 5$  Torr, unter denen die Molekülionen  $X_2^+$  dominieren<sup>5</sup>. Es handelt sich dort also vorwiegend um den Prozeß (II) mit  $\alpha_d$ . Dabei ist jedoch die Elektronentemperatur mit  $\sim 300^\circ\text{K}$  um rd. 2 Größenordnungen niedriger als in der stationären positiven Säule in He oder Ne<sup>6</sup>. Setzt man  $\alpha_d \sim T^{-3/2}$  – entsprechend einer theoretischen Betrachtung von BATES<sup>7</sup> –, so sollten unter unseren Versuchsbedingungen für die Molekülionen-Werte  $\approx 10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  anzusetzen sein.

<sup>5</sup> A. PHELPS u. S. C. BROWN, I. c.<sup>1</sup>. — H. J. OSKAM, Microwave Investigation of Disintegrating Gaseous Discharge Plasmas, Thesis, University of Utrecht, 1957.

<sup>6</sup> Siehe Artikel G. FRANCIS, Handbuch der Physik XXII, Abb. 39, 40, S. 118, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

Ein Zahlenbeispiel sei noch angegeben. Unter 2 Torr Ne hat bei eigenen Messungen der Ionenstrom  $\text{Ne}_2^+$  rd. 5% von  $\text{Ne}^+$  betragen. Welch geringen Einfluß auf den Ionenstrom von  $\text{Ne}_2^+$  ein sicher zu hoch angenommener Wert  $\alpha_d = 5 \cdot 10^{-7}$  haben würde, zeigt sich nach Einsetzen folgender Zahlenwerte in Gl. (8):  $R = 0,35 \text{ cm}$ ;  $r = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ ;  $I = 3 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ ;  $i_{\text{Ne}_2^+} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ ;  $u_- \approx 5,5 \cdot 10^6 \text{ cm/sec}$  bei  $E/p \approx 3,5 \text{ Volt/cm Torr}$ ;  $[\text{Ne}_2^+] = 2,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^3$ . Das Resultat  $\beta \approx 3,5 \cdot 10^{-2}$  beweist, daß bei unseren Versuchen selbst eine dissoziative Rekombination kaum merklich werden kann. Diese quantitativ begründete Feststellung bezieht sich auch auf frühere Messungen an He-Ne-Gemischen<sup>8</sup>. In Übereinstimmung damit haben wir bisher experimentell keine Abhängigkeit der Ionenstromrate  $\text{X}_2^+/\text{X}^+$  vom Entladungsstrom oder Druck festgestellt, die einen Einfluß von Volumen-Rekombinationsprozessen andeutet<sup>9</sup>.

Der eine von uns dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

<sup>7</sup> D. R. BATES, Phys. Rev. **78**, 492 [1950].

<sup>8</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforschg. **12 a**, 926 [1957]; Z. Naturforschg. **13 a**, 50 [1958].

<sup>9</sup> Siehe M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforschg. **13 a**, 753 [1958]; nachstehende Arbeit.

## Zur Bildung von $\text{He}_2^+$ und $\text{Ne}_2^+$ in der stationären positiven Niederdrucksäule

Von M. PAHL und U. WEIMER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforschg. **13 a**, 753–757 [1958]; eingegangen am 24. Mai 1958)

Mit einer kürzlich beschriebenen Apparatur (Entladungsrohr mit angeschlossenem Massenspektrometer) werden Ioneneffusionsströme aus der stationären positiven Säule in He- und Ne-Glimmentladungen gemessen. Der Effusionsstrom einer bestimmten Ionensorte ist proportional zu deren Bildungsgeschwindigkeit im Plasma. Die Bildungsraten von  $\text{He}_2^+/\text{He}^+$  und  $\text{Ne}_2^+/\text{Ne}^+$  werden in Abhängigkeit vom Totaldruck (0,1–5 Torr) angegeben und die Meßkurven diskutiert.

Massenspektroskopische Untersuchungen über die Bildung von homonuklearen Edelgas-Molekülionen ( $\text{X}_2^+$ ) liegen bisher nur in sehr beschränkter Zahl vor. Den ersten massenspektroskopischen Nachweis von  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$  und  $\text{A}_2^+$  in der *stationären Glimmentladung* (Druck  $p \geq 5$  Torr) hat TÜXEN<sup>1</sup> mit Hilfe eines Parabelspektrographen erbracht.

Bei wesentlich niedrigeren Drucken ( $\approx 10^{-3}$  Torr) haben erstmalig ARNOT und M'EWEN<sup>2</sup> die Bildung

von  $\text{He}_2^+$  in einer Elektronenstoßkammer untersucht. Quantitativ sind ihre Angaben jedoch nicht bestätigt worden. Nach Messungen von HORNBECK und MOLNAR<sup>3</sup> liegen die Auftrittspotentiale von  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{A}_2^+$  und  $\text{Kr}_2^+$  oberhalb der Energien der metastabilen

<sup>1</sup> O. TÜXEN, Z. Phys. **103**, 463 [1936].

<sup>2</sup> F. L. ARNOT u. M. B. M'EWEN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **171**, 106 [1939].

<sup>3</sup> J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].



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.

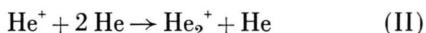
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

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.

Zustände der betreffenden Atome. Daraus folgt, daß die Bildung der Molekülionen nach dem Schema  $X' + X \rightarrow X_2^+ + e^-$  (HORNBECK-MOLNAR-Prozeß) (I) verläuft, wobei  $X'$  ein kurzlebiges angeregtes Edelgasatom bedeutet (mittlere Lebensdauer  $\tau \approx 10^{-8}$  sec). Dieser Schluß wird noch gestützt durch eine Beobachtung von HORNBECK<sup>4</sup>, wonach alle Molekülionen bereits innerhalb  $10^{-6}$  sec nach Anregung der Edelgase durch einen kurzzeitigen Elektronenbeschuß ( $10^{-1}$  sec) entstehen. Die Messungen sind ausgeführt unter  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  Torr.

Am abklingenden Niederdruckplasma ( $p \geq 1$  Torr) haben PHELPS und BROWN<sup>5</sup> die Bildung von  $He_2^+$  mit einem oszillographisch registrierenden Massenspektrometer untersucht. Bei 3 Torr überwiegen hier bereits die Molekülionen, die jedoch im absterbenden Plasma nur durch die Dreierstoß-Reaktion<sup>6</sup>



entstehen. Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (II) geben PHELPS und BROWN den Wert  $K = 65$  [ $sec^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ ] an. Das allgemeine Überwiegen der Edelgas-Molekülionen im abklingenden Plasma hat neuerdings OSKAM<sup>7</sup> mittels der Mikrowellen-Methode<sup>8</sup> bestätigt und auch einige weitere Bildungskonstanten gemessen.

An der stationären positiven Edelgas-Säule hat bisher nur MORRIS<sup>9</sup> mit Hilfe eines Laufzeitspektrometers<sup>10</sup> das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten  $X_2^+/X^+$  gemessen in He, Ne und A als Funktion des Druckes bis herauf zu rd. 1 Torr.

In dieser Arbeit werden neue Messungen der Effusionsraten von  $He_2^{+0}He^+$  sowie  $Ne_2^+/Ne^+$  aus der positiven Säule mitgeteilt und diskutiert, die mit einem richtungsfokussierenden  $60^\circ$ -Massenspektrometer ausgeführt sind. Die verwendete Apparatur und die Meßmethode sind kürzlich eingehend beschrieben worden<sup>11</sup>.

### Meßergebnisse

Die untersuchten Edelgase waren He und Ne als „reinst“ bezogen von Fa. Linde. In der Entladung traten außer den Atomionen  $X^+$  und den Molekül-

ionen  $X_2^+$  noch spurenweise eine Reihe von Fremdionen auf, die z. Tl. von Wasserresten an der Glaswand ( $OH^+$ ,  $OH_2^+$ ) oder von Luft- bzw. Kohlenwasserstoffresten ( $N_2^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $CH_x^+$ ,  $C_2H_x^+$  u. a. m.) aus den Fettabdichtungen stammten. Da die Entladung ferner nicht frei von Wasserstoff war ( $H^+$  und  $H_2^+$  traten spurenweise auf), erschienen als stärkste Fremdionen  $XH^+$ , besonders bei höheren Drucken. Deren Ströme wurden mitgemessen und zu den  $X^+$ -Strömen addiert, um die gesamte  $X^+$ -Bildung zu erfassen<sup>12</sup>. Bei den höchsten Drucken betrug der  $XH^+$ -Anteil maximal 50% von  $X_2^+$ , nur in einer einzigen Meßreihe an Ne bis zu 80%. Der relative Anteil aller Fremdionen zusammen lag durchweg unterhalb des Anteiles der  $X_2^+$ .

Die Abb. 1 und 2 zeigen die gemessenen Werte der Ionenstromrate  $\frac{i(X_2^+)}{i(X^+) + i(XH^+)}$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  bei einem Entladungsstrom  $I = 3$  mA. (Beim Ne sind die Isotopenströme einzeln gemessen und addiert.) An He haben wir insgesamt drei, an Ne vier unabhängige Meßreihen ausgeführt, von denen alle erhaltenen Werte angegeben sind. Einige Punkte, die mit höherer Stromstärke gewonnen sind, zeigen praktisch keinen wesentlichen Einfluß des Entladungsstromes auf die Bildungsrate. Bei konstantem Druck nehmen alle beobachteten Ioneneffusionsströme einzeln annähernd linear zu mit  $I$ . Der mittlere Fehler der Messungen ist an einigen Stellen der Kurven mitangegeben. Bezüglich der Fehlerquellen sei auf den betreffenden Abschnitt unserer vorhergehenden Arbeit verwiesen<sup>11</sup>.

Bei den Messungen an Ne kann Luftargon  $^{40}A^+$  stören. Die natürliche Isotopenrate  $^{20}Ne/^{22}Ne$  hat den Wert<sup>13</sup> 9,83. Unter Vernachlässigung des seltenen Isotops  $^{21}Ne$  ist demnach für die Stromrate  $i(^{20}Ne_2^+)/i(^{20}Ne^{22}Ne^+)$  gemäß Reaktion (I) der Wert 4,91 zu erwarten. Die Meßpunkte in Abb. 2 stammen nur von solchen Ablesungen, bei denen innerhalb der Meßgenauigkeit  $i_{40}/i_{42} = 4,9$  war.

Die Massenzahl 42 könnte auch noch durch  $^{14}N_3^+$  belegt sein. Eine Nachprüfung an einer Entladung in reinem  $N_2$  hat jedoch ergeben, daß  $N_3^+$  im Verhältnis zu  $N_2^+$  selten auftritt und deshalb in der Edelgas-

<sup>4</sup> J. A. HORNBECK, Phys. Rev. **84**, 615 [1951].

<sup>5</sup> A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **86**, 102 [1952].

<sup>6</sup> R. A. JOHNSON, B. T. McCLORE u. R. B. HOLT, Phys. Rev. **80**, 376 [1950].

<sup>7</sup> H. J. OSKAM, Microwave Investigation of Disintegrating Gaseous Discharge Plasmas, Thesis, University of Utrecht, 1957.

<sup>8</sup> M. A. BIONDI u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **75**, 1700 [1949].

<sup>9</sup> D. MORRIS, Proc. Phys. Soc., Lond. **68**, 11 [1955].

<sup>10</sup> R. L. BOYD u. D. MORRIS, Proc. Phys. Soc., Lond. A **68**, 1 [1955].

<sup>11</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. **13 a**, 745 [1958].

<sup>12</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. **12 a**, 926 [1957].

<sup>13</sup> J. MATTACK u. A. FLAMMERSFELD, Isotopenbericht, Verlag Z. Naturforsch., Tübingen 1949.

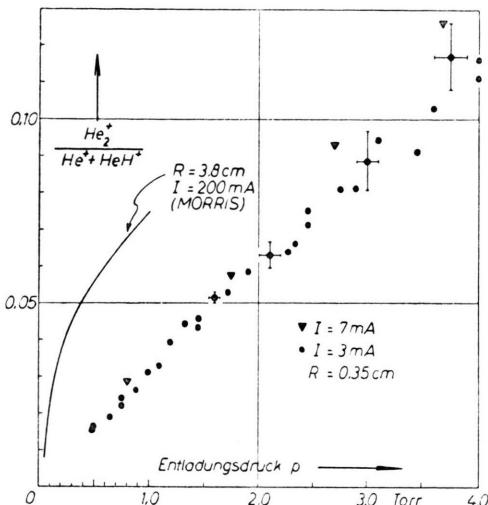


Abb. 1. He-Entladung. Die gemessene Ionen-Effusionsrate  $i(\text{He}_2^+)/[i(\text{He}^+) + i(\text{HeH}^+)]$  in Abhängigkeit vom He-Druck. Fehlergrenzen als Kreuze angegeben. Radius des Entladungsrohres im Bereich der positiven Säule 0,35 cm, Radius der Effusionsdüse 0,0023 cm.

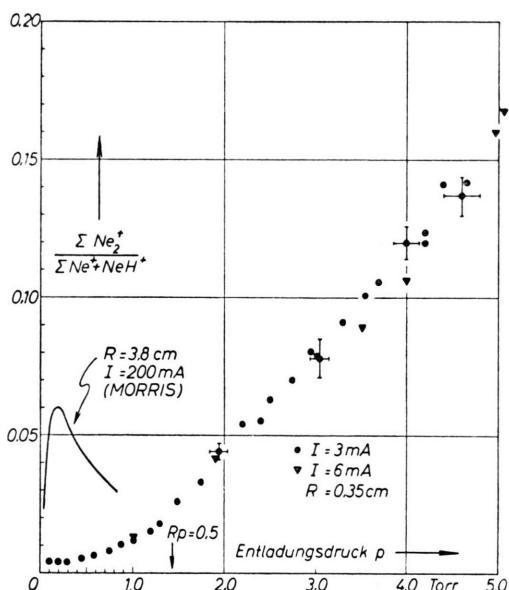


Abb. 2. Ne-Entladung. Ionen-Effusionsrate  $i(\text{Ne}_2^+)/[i(\text{Ne}^+) + i(\text{NeH}^+)]$  in Abhängigkeit vom Ne-Druck gemessen.

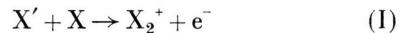
säule, die nur Spuren von  $\text{N}_2^+$  enthält, zu vernachlässigen ist.

Vor kurzem haben wir Ergebnisse an He-Ne-Gemischen mitgeteilt<sup>14</sup>. Die dort angegebenen Raten  $i(\text{He}_2^+)/[i(\text{He}^+) + i(\text{HeH}^+)]$  bzw.  $i(\text{Ne}_2^+)/[i(\text{Ne}^+) + i(\text{NeH}^+)]$  streben mit abnehmenden Mischungsanteilen gegen

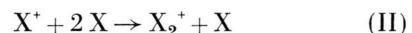
etwas höhere Werte als wie in den Kurven der Abb. 1 und 2 enthalten. Bei diesen früheren Messungen war der Eintrittsspalt des Massenspektrometers aus Gründen der Massenauflösung nicht soweit offen, daß der ganze Ionenstrahl unausgeblendet hindurchtrat. Auf Grund der Energieunterschiede nichtisotoper Ionen<sup>11</sup> war daher die Ausblendung verschiedener Massen etwas ungleich.

## Diskussion

Die Bildung der Edelgas-Molekülionen vom Typ  $\text{X}_2^+$  in der positiven Säule dürfte selbst bei unseren Drucken  $\leq 5$  Torr überwiegend nach der von HORNBECK und MOLNAR<sup>3</sup> experimentell nachgewiesenen Reaktion



( $\text{X}'$ : kurzlebig, mittlere Lebensdauer  $\tau \simeq 10^{-8}$  s) vorstatten gehen. Die ebenfalls zur Bildung derselben Molekülionen führende Dreierstoß-Reaktion<sup>6</sup>



können wir in He quantitativ ausschließen. Unter Verwendung des von PHELPS und BROWN<sup>5</sup> bestimmten Wertes der Reaktionskonstante  $K = 65 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$  läßt sich der Betrag des nach Reaktion (II) zu erwartenden Ioneneffusionsstromes  $i(\text{He}_2^+)$  quantitativ leicht abschätzen. Die Rechnung ergibt um rund 2 Größenordnungen kleinere Ströme als gemessen. Für die entsprechende Bildungskonstante von  $\text{Ne}_2^+$  ist noch kein Zahlenwert bekannt.

Der Verlauf der gemessenen Rate  $\frac{i(\text{X}_2^+)}{i(\text{X}^+) + i(\text{XH}^+)}$  mit dem Druck läßt sich nach Reaktion (I) unter Ausschaltung jeglicher Volumen-Rekombination\* der  $\text{X}^+$ ,  $\text{XH}^+$  und  $\text{X}_2^+$  folgendermaßen formulieren:

Im stationären Zustand gilt im Einheitsvolumen

$$\alpha K_1 [\text{X}'] [\text{X}] = i(\text{X}_2^+) \quad (1)$$

d. h.  $\text{X}_2^+$ -Bildung = Wandstromverlust

( $[\cdot]$ : Numerische Dichten bzw. Partialdrücke,  $K_1$ : Konstante der Reaktion (I),  $\alpha$ : Proportionalitätsfaktor zwischen Effusions- und Wandstrom pro  $\text{cm}^3$  Rohrvolumen.)

Wenn  $\text{X}'$  nur nach der Reaktion



<sup>14</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforschg. **13 a**, 50 [1958].

\* Eine quantitative Abschätzung des Einflusses von Volumen-Rekombinationsprozessen bei unseren Meßbedingungen ist in einer vorigen Arbeit angegeben (M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforschg. **13 a**, 745 [1958]).

entsteht und andererseits sowohl durch Ausstrahlung (mittlere Lebensdauer  $\tau$ ) wie nach der Reaktion (I) wieder verschwindet, dann läßt sich  $[X']$  angeben zu

$$[X'] = \frac{K'[X][e^-]}{1/\tau + K_1[X]} \quad (2)$$

[ $K'$ : Konstante der Reaktion (III)].

Weitere Verluste an  $X'$  durch Stöße II. Art müßten durch eine weitere, zu  $K_1$  additive Konstante berücksichtigt werden.

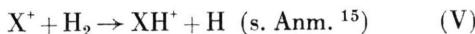
Man erhält ferner

$$\alpha K'[X][e^-] = i(X^+) + i(\text{XH}^+), \quad (3)$$

wenn  $X^+$  nur nach der Reaktion



und  $\text{XH}^+$  nur nach



gebildet werden. Damit resultiert formal unabhängig vom Entladungsstrom

$$\frac{i(\text{X}_2^+)}{i(\text{X}^+) + i(\text{XH}^+)} = \frac{K' K_1[X]}{K^+(1/\tau + K_1[X])}. \quad (4)$$

Dieser Ausdruck (4) gibt den gemessenen Kurvenverlauf jedoch nur qualitativ wieder, da man berücksichtigen muß, daß lediglich  $K_1$  und  $\tau$  als druckunabhängige Konstanten gelten können.  $K'$  sowie  $K^+$  hängen einzeln verschieden von der Elektronentemperatur  $T_-$  und damit von  $p$  ab, weil die Energien der Zustände  $X'$  und  $X^+$  sich um einige eV unterscheiden und weil ferner auch die Anregungsfunktion von  $X'$  (möglicherweise sind sogar mehrere Zustände  $X'$  im Spiel) eine andere Form hat als die Ionisierungsfunktion für  $X^+$ <sup>3</sup>. — Nach den niedrigsten Drucken ( $R p$ -Werten) hin nimmt die Elektronentemperatur stark zu, bei den höheren ist ihre relative Änderung geringer. Dementsprechend kann der Einfluß des Terms  $[X]/(1/\tau + K_1[X])$  in Gl. (4) durch einen Gang des Quotienten  $K'/K^+$  so kompensiert werden, daß ein gestreckter Kurvenverlauf resultiert als im Idealfalle konstanter Elektronentemperatur (Abb. 1), und es kann für  $1/\tau \gg K_1[X]$  sogar eine positive Kurvenkrümmung auftreten wie bei unseren Ne-Messungen (Abb. 2) im Bereich  $R p \leq 0,5$ . Dieser letztere Befund stimmt überein mit anderen Angaben über die Druckabhängigkeit von  $T_-$  in Ne (s. Anm. 16), nach denen unterhalb von  $R p \approx 0,5$

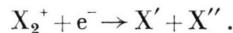
<sup>15</sup> D. P. STEVENSON U. D. O. SCHISSLER, J. Chem. Phys. **23**, 1353 [1955]. — H. GUTBIER, Z. Naturforsch. **12a**, 499 [1957].

<sup>16</sup> Siehe Artikel G. FRANCIS, Handbuch der Physik **XXII**, S. 118, Abb. 40, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

die Elektronentemperatur stark ansteigt. Auch bei früheren Untersuchungen an He-Ne-Gemischen haben wir den Einfluß von  $T_-$  auf das Bildungsverhältnis verschiedener Ionen bereits festgestellt und diskutiert<sup>12</sup>.

MORRIS<sup>9</sup> gibt einen zu Gl. (4) äquivalenten Ausdruck an unter der vereinfachten Annahme, daß der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion (I) von derselben Größenordnung ist wie der gaskinetische und daß ferner  $X'$  mit gleicher Häufigkeit gebildet wird wie  $X^+$  unabhängig von  $p$ , d. h. von  $T_-$ .

Die Meßkurve von MORRIS an Ne weist im Gegensatz zu unserer (Abb. 2) ein Maximum auf. Als Ursache dieses Effektes nimmt MORRIS eine bei seinen Drucken bereits einsetzende dissoziative Rekombination von  $\text{Ne}_2^+$  an, gemäß dem Schema



Seine mittlere Entladungsstromdichte beträgt 4,4 mA pro  $\text{cm}^2$ , die unsrige 7,7 mA/ $\text{cm}^2$ ; unser Entladungsrohr hat jedoch nur 0,7 cm Durchmesser gegenüber 7,6 cm bei MORRIS. Auf Grund der beobachteten linearen Zunahme unserer Ionenströme mit dem Entladungsstrom sowie auf Grund einer bereits früher durchgeführten quantitativen Abschätzung<sup>11</sup> möchten wir deshalb annehmen, daß in unserem engen Rohr die Diffusionsverluste auch bei den höchstverwendeten Drucken noch alle etwaigen Trägervernichtungen durch Volumenrekombination genügend übertreffen. Unter dieser Voraussetzung

können die gemessenen Stromraten  $\frac{i(\text{X}_2^+)}{i(\text{X}^+) + i(\text{XH}^+)}$

als echte Verhältnisse der betreffenden Bildungsgeschwindigkeiten gelten.

Abgesehen von dem eben diskutierten Maximum liegen die MORRISSchen Meßkurven an He und Ne beträchtlich über unseren Werten. Diese Diskrepanz vermögen wir nicht zu erklären. MORRIS gibt an, daß bei seinen Versuchen  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  und  $\text{C}^+$  als Fremdionen aufgetreten sind, hiervon  $\text{OH}^+$  als stärkste Verunreinigung. Demnach ist seine Entladung — ebenso wie die unsere — nicht frei von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  und Luft gewesen. Er erwähnt jedoch nicht  $\text{NeH}^+$ , das nach unseren Erfahrungen im gleichen  $R p$ -Bereich immer stärker auftritt als  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_2^+$ . Die Massenauflösung seines Laufzeitspektrometers ist in der zitierten Arbeit nicht angegeben, auch keine Kontrolle, inwieweit die Masse 40 ( ${}^{20}\text{Ne}_2^+$ ) noch durch  ${}^{40}\text{A}^+$  aus Luftresten belegt war.

Über die – sehr erheblichen – Wirkungen von kleinen H<sub>2</sub>-Beimengungen in der positiven Edelgas-säule sind z. Zt. Untersuchungen im Gange, über die wir in Kürze berichten werden.

Zum Schluß sei noch kurz eingegangen auf die Frage, inwieweit direkte Absolutbestimmungen von Geschwindigkeitskonstanten bzw. Wirkungsquer-schnitten für Ionenreaktionen im Plasma mit der Methode der ambipolaren Effusion möglich erscheinen. Grundsätzlich läßt sich der Betrag des Effusionsstromes einer bestimmten Ionensorte messen und zur Bildungskonstante dieser Ionensorte (etwa X<sup>+</sup> nach Reaktion IV) in einfache Beziehung setzen, wenn sicher keine Verluste an der Lochblende auf-

<sup>17</sup> A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, *l. c.* <sup>5</sup> und H. J. OSKAM, *l. c.* <sup>7</sup>.

treten. Ferner muß aber noch die Konzentration des geladenen oder des angeregten Reaktionspartners (z. B. bei Reaktion IV die Elektronendichte [e<sup>-</sup>]) genügend genau bekannt sein. Dies bedeutet praktisch noch eine gewisse Schwierigkeit, so daß es vor-derhand aussichtsreicher erscheint, Wirkungsquer-schnitte in einer Elektronenstoßkammer<sup>15</sup> oder im abklingenden Plasma zu bestimmen<sup>17</sup>. Die Bedeu-tung der Effusionsmethode dürfte außer in der Iden-tifizierung der auftretenden Ionen vor allem in der Messung von Verhältnissen der Bildungsgeschwindigkeiten verschiedener Träger unter einigermaßen definierten Plasmazuständen und schließlich noch im Nachweis von neuen Reaktionen zwischen Ionen und neutralen Gasmolekülen liegen.

## Der Einfluß von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf auf die elektrische Leitfähigkeit von Bariumoxyd und Barium-Strontiumoxyd

Von J. RUDOLPH

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg  
(Z. Naturforsch. **13 a**, 757–767 [1958]; eingegangen am 17. Mai 1958)

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von BaO bzw. (Ba, Sr)O in O<sub>2</sub>, die dem Thermokraftvorzeichen nach eine Defektleitung ist, steigt bei Temperaturen über  $\sim 1000^\circ\text{K}$  mit dem Sauerstoffdruck  $P_{\text{O}_2}$  entsprechend  $\sigma \sim P_{\text{O}_2}^{1/x}$  an. Die Gegenwart höher- oder niedrigerwertiger Ionen beeinflußt diese Ab-hängigkeit in charakteristischer Weise: Durch die Gegenwart der einwertigen Alkalionen wird die p-Leitung in O<sub>2</sub> stark erhöht, und  $\sigma$  wird über einen größeren P<sub>O<sub>2</sub></sub>-Bereich druckunabhängig. Die höherwertigen Ionen Y<sup>3+</sup> oder La<sup>3+</sup> erniedrigen  $\sigma$  in O<sub>2</sub> etwas unter gleichzeitiger Veränderung der Druckabhängigkeit gemäß  $\sigma \sim P_{\text{O}_2}^{1/x}$  mit  $x < 5$ . Bei Temperaturen  $< 1000^\circ\text{K}$  treten in O<sub>2</sub> und in Gegenwart von Wasserdampfspuren sehr große Leitfähigkeitserhöhungen auf, die offenbar mit der Bildung von Peroxyden im Zusammenhang stehen. In H<sub>2</sub> liegt beim (Ba, Sr)O Überschußleitung vor, die sich mit dem Druck gemäß  $\sigma \sim P_{\text{H}_2}^{1/4}$  ändert. Auch die Elektronenemission ist unter bestimmten Bedingungen reversibel vom Druck des H<sub>2</sub> abhängig. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Fremdgasdruck sowie der Einfluß von Fremdionen wird diskutiert.

Bereits in den dreißiger Jahren wurde in den Arbeiten von KROCKECK und LÜBKE<sup>1</sup>, MEYER und SCHMIDT<sup>2</sup> sowie BECKER und SEARS<sup>3</sup> gezeigt, daß das BaO bzw. das (Ba, Sr)O in der in der Oxydkathode vorliegenden aktivierte Form ein Über-schüßhalbleiter ist. Andererseits wurde bereits 1939 festgestellt (SCHOTTKY<sup>4</sup>), daß die Leitfähigkeit der Erdalkalioxyde auch in O<sub>2</sub> stark ansteigen kann, und daß in weniger gut aktivierte Oxydschichten und vor allem in Gegenwart von O<sub>2</sub> eine Defektleitung

beobachtbar ist (WRIGHT<sup>5</sup>, ARIZUMI und NARITA<sup>6</sup>). Von ISHIKAWA und Mitarbb.<sup>7</sup> liegt ein kurzer Be-richt über die Änderung der Leitfähigkeit von BaO in O<sub>2</sub> vor. HAUFFE und TRÄNCKLER<sup>8</sup> haben an CaO bei tieferen Temperaturen ( $600^\circ$ ) eine mit der Chemisorption von O<sub>2</sub> in Verbindung stehende De-fektleitung festgestellt. Vorstellungen über die Natur der für die p-Leitung verantwortlichen Störzentren beim BaO sind bisher nicht bekannt.

Auch über die Beschaffenheit der Störstellen in

<sup>1</sup> J. KROCKECK u. E. LÜBKE, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **9**, 253 [1930].

<sup>2</sup> W. MEYER u. A. SCHMIDT, Z. techn. Phys. **13**, 137 [1932].

<sup>3</sup> Z. A. BECKER u. R. W. SEARS, Phys. Rev. **38**, 2193 [1931].

<sup>4</sup> W. SCHOTTKY, Z. Elektrochem. **45**, 53 [1939] u. briefliche Mitteilung.

<sup>5</sup> D. A. WRIGHT, Nature, Lond. **164**, 714 [1949].

<sup>6</sup> T. ARIZUMI u. S. NARITA, Phys. Rev. **85**, 388 [1952].

<sup>7</sup> Y. ISHIKAWA, T. SATO, K. OKUMURA u. T. SASAKI, Phys. Rev. **84**, 371 [1951].

<sup>8</sup> K. HAUFFE u. G. TRÄNCKLER, Z. Phys. **136**, 166 [1953].