

riger ausschließen lassen als bei der vorliegenden, mehr direkten Messung der Niveaubreite.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Methode der Verschiebung „rückstoßfreier“ γ -Linien auf mechanischem Wege gestattet eine unmittelbare Bestimmung der Niveaubreiten und damit auch der Lebenszeiten niedriger, angeregter Zustände von Kernen, die in Festkörpern gebunden sind. Die Methode eignet sich u. a. hervorragend zur Messung von Lebenszeiten energetisch niedriger Kernzustände in dem Übergangsgebiet von 10^{-10} bis 10^{-11} sec, das mit der Methode der verzögerten Koinzidenzen schwer erfaßbar ist. Der große Vorteil dieser Methode liegt bei Messungen von Lebenszeiten der Größenordnung 10^{-10} sec darin, daß die erforderlichen Verschiebungen der Quantenenergien nur von der Größenordnung der natürlichen Linienbreite

sind und daher nur Relativgeschwindigkeiten der Größenordnung cm/sec benötigt werden, im Gegensatz zu den um Größenordnungen höhere Geschwindigkeiten erfordern den Ultrazentrifugenmethode², bei der die thermisch verbreiterten Linien gegeneinander verschoben werden. Das beschriebene Verfahren bietet darüber hinaus im Energiegebiet weicher γ -Strahlung eine einfache Möglichkeit, die Resonanzstreuung von der Streustrahlung der Elektronenhülle, insbesondere von der RAYLEIGH-Streuung gleicher Wellenlänge, zu unterscheiden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Es ist mir ein Anliegen, Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ für sein reges Interesse und fördernde Diskussionen herzlich zu danken. Herrn Professor K. H. LAUTERJUNG danke ich dafür, daß er die Durchführung der Arbeit am Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg ermöglicht hat.

Zur quantitativen massenspektrometrischen Bestimmung extrem kleiner Alkalimengen nach der Methode der vollständigen Verdampfung

Von H. VOSHAGE und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
(Z. Naturforsch. 14 a, 216—229 [1959]; eingegangen am 25. November 1958)

In einer verbesserten Ausführung einer früher³ angegebenen Oberflächen-Ionenquelle mit extrem niedrigem Substanzerbrauch werden Cs-Mengen von $2 \cdot 10^{-8}$ bis herab zu $5 \cdot 10^{-13}$ g vollständig verdampft und die Cs⁺-Ionenströme am Auffänger eines Massenspektrometers als Funktion der Zeit gemessen. Die Cs-Ionenausbeute der Quelle erweist sich in einem Bereich der Verdampfungsgeschwindigkeiten von 10^{-13} g/min bis 10^{-10} g/min als gut konstant, und zwar als nahezu hundertprozentig, so daß die totale Ionenausbeute des Massenspektrometers für Cs gut reproduzierbar und mit etwa 7 bis 8% sehr groß ist. Wenn die Apparatur durch Verdampfung genau bekannter Cäsiummengen geeicht ist, können unbekannte Cäsiummengen zwischen 10^{-12} und $2 \cdot 10^{-8}$ g durch vollständige Verdampfung in der Ionenquelle mit einem mittleren Fehler von weniger als $\pm 10\%$ bestimmt werden. Da wir jedoch genügend kleine Eichproben nur mit einem Fehler von etwa $\pm 10\%$ herstellen konnten, beträgt der Fehler von Absolutbestimmungen zunächst insgesamt noch $\pm 20\%$. Die physikalischen und apparativen Voraussetzungen für die Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung auch der anderen Alkalimetalle werden diskutiert. (Die Bestimmung von ^{40}K -Spuren, die aus Eisenmeteoriten abgetrennt worden waren und die praktisch vollständig durch Kernumwandlungen infolge der Einwirkung der kosmischen Strahlung aus dem Meteoritenmaterial entstanden sind, wird getrennt in dieser Zeitschrift beschrieben.) Vorversuche zur gleichzeitigen Bestimmung aller Alkalimetalle in Mineralen, bei denen etwa 10^{-5} g des Minerals in der Ionenquelle sehr stark erhitzt und die herausdampfenden Alkalien ionisiert und gemessen werden, zeigen, daß in diesem Fall erst mit Ionenquellentemperaturen von über 2000 °K ein befriedigendes Analysenergebnis zu erwarten ist.

HICKAM¹ hat kleine Beimengungen von Sb, Se, As und Ag in Kupfer quantitativ bestimmt, indem er die Proben in einer Festkörperionenquelle plötzlich so hoch erhitzt hat, daß die Beimengungen in weni-

ger als einer Minute vollständig aus der Schmelze herausdampften. Das Integral der massenspektrometrisch abgetrennten Sb-, Se-, As- und Ag-Ionenströme über die Zeit der Verdampfung war den Men-

¹ W. M. HICKAM, Phys. Rev. 74, 1222 A [1948].



gen dieser Elemente in der Probe proportional. Nach dieser „Methode der vollständigen Verdampfung“ hat später HONIG² die Verunreinigungen in Ge bestimmt, indem er die Proben langsam unter schrittweiser Erhöhung der Temperatur verdampfte und gleichzeitig mit den Ionenströmen der Verunreinigungen die Ge⁺-Ionenströme registrierte. Wegen der fraktionierten Verdampfung der Bestandteile erwies sich nicht das jeweils gemessene, wohl aber das zeitlich integrierte Massenspektrum als charakteristisch für die chemische Zusammensetzung der Probe. Den seltenen Fall, daß keine fraktionierte Verdampfung stattfindet und somit sowohl das jeweils gemessene als auch das integrierte Spektrum zum gleichen Analysenergebnis führt, fand Köhl³ in dem System Ge mit In und B als Verunreinigungen. Die genannten Autoren arbeiteten mit Elektronenstoßquellen und Milligramm-Mengen von Substanzen, wobei die Nachweisgrenze bei einer Verunreinigungskonzentration von 10^{-6} lag. Genauere Werte für die Analysenfehler konnten in keinem Falle angegeben werden.

Da nun gerade in der sehr guten Nachweisempfindlichkeit massenspektrometrischer Apparaturen besondere Möglichkeiten liegen, wurde untersucht, ob man nach der Methode der vollständigen Verdampfung auch mit thermischen Ionenquellen^{4, 5}, mit denen für Elemente mit niedriger Ionisierungsarbeit eine besonders große Ionenausbeute erhalten wird, Submikrogramm-Mengen von Elementen quantitativ bestimmen kann. Nachdem man durch vollständige Verdampfung bekannter Mengen die totale Ionenausbeute des Spektrometers für jedes Element gemessen hätte, könnte man unbekannte Mengen durch ihre vollständige Verdampfung in derselben Apparatur bestimmen, wenn die totalen Ionenausbeuten reproduzierbar wären. Unter Verwendung einer Ein-Bändchen-Ionenquelle^{4, 5} durchgeführte Versuche mit Alkali-Mengen von etwa 10^{-8} g (s. Anm.⁶) und mit einer Drei-Bändchen-Ionenquelle⁷ durchgeführte Versuche mit Sr-Mengen von 10^{-7} bis 10^{-8} g (s. Anm.⁸) ergaben keine genügende Reproduzierbarkeit. Besser war diese bei Verdampfungsversuchen mit extrem

kleinen Cs- und Rb-Mengen unter 10^{-10} g bei Verwendung einer von HINTENBERGER und LANG⁹ angegebenen Thermionenquelle⁶.

Wir haben diese Ionenquelle verbessert und mit ihr versucht¹⁰, extrem kleine Mengen zwischen 10^{-8} und 10^{-12} g von Cäsium durch vollständige Verdampfung in der Ionenquelle und Messung der Cs⁺-Kollektorladung zu bestimmen. Außerdem haben wir in Vorversuchen einen Überblick über die Möglichkeit gewonnen, die Methode auch zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Alkalien anzuwenden. Dazu haben wir Proben von etwa 10^{-5} g verschiedener Minerale in der Ionenquelle erhitzt und versucht, die Alkalien vollständig auszutreiben und zu messen.

I. Apparatur

a) Massenspektrometer und Ionennachweis

Die Messungen wurden mit einem 60° -Sektorfeld-Massenspektrometer mit einem Bahnradius von 26 cm durchgeführt. Das Spektrometer lässt sich zwecks Probenwechsel mit einem Flachschieberhahn⁴ von der Kühlalalle und den Quecksilber-Diffusionspumpen abtrennen. Der Druck betrug während der Messungen infolge der Gasabgabe der sich je nach Probengröße innerhalb mehr oder weniger kurzen Zeit erhitzenden Ionenquellenbauteile wenige 10^{-6} bis $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Der Ionennachweis erfolgte mit einer Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-14}$ A pro mm über einen einfachen Kollektor mit einem Ableitwiderstand von 10^{10} Ohm und einem Schwingkondensator-Meßverstärker (Friescke und Höpfner FH 408), an welchem ein Galvanometer angeschlossen war. Ein- und Austrittsschlitz waren je 1 mm weit; das Auflösungsvermögen genügte beispielsweise für eine gute Abtrennung von ^{40}K .

b) Ionenquelle

Die Oberflächenionen-Quelle nach HINTENBERGER und LANG⁹ gestattet die reproduzierbare Überführung extrem kleiner Mengen der schweren Alkalimetalle in die Ionenform mit maximaler Ausbeute. Der Hauptteil der Quelle, welcher die zu verdampfende Substanz aufnimmt, den Dampf hundertprozentig der ionisierenden Oberfläche zuleitet und ionisiert, ist ein Gehäuse, welches in der neuen Konstruktion aus vier verschiedenen Platin- bzw. Platin-10%-Iridium-Röhrchen R₁ bis

² R. E. HONIG, Anal. Chemistry 25, 1530 [1953].

³ G. KÖHL, Z. Naturforsch. 9a, 913 [1954].

⁴ H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1953.

⁵ M. G. INGHAM u. R. J. HAYDEN, A Handbook on Mass Spectroscopy, National Academy of Sciences — National Research Council, Washington 1954.

⁶ C. LANG, Dissertation, Bern 1955.

⁷ M. G. INGHAM u. W. A. CHUPKA, Rev. Sci. Instrum. 24, 518 [1953].

⁸ H. VOSHAGE, Dissertation, Mainz 1957.

⁹ H. HINTENBERGER u. C. LANG, Z. Naturforsch. 11a, 167 [1956].

¹⁰ Teilergebnisse: s. Anm.⁸; H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Phys. Verh. 8, 31 [1957].

R_4 (Abb. 1) von 0,1 mm Wandstärke zusammenge schweißt ist¹¹.

Das Platinröhrenchen R_1 , das mittels eines in der Rohrachse gespannten Wolframdrahtes W_1 durch Elektronenbeschuß auf Temperaturen von schätzungsweise 1300 bis 1800 °K hochgeheizt wird¹², bildet zusammen

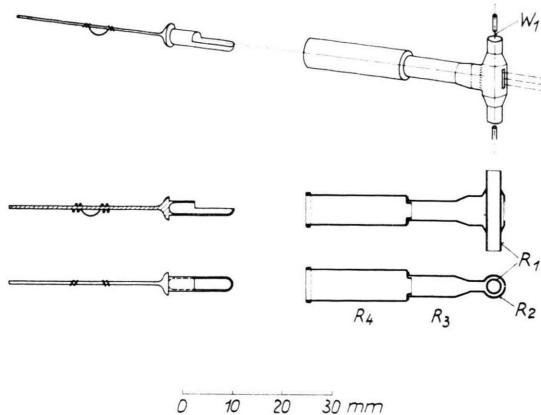


Abb. 1. Ionenquellengehäuse. R_1 besteht aus 0,1 mm starkem Platinblech, R_2 , R_3 , R_4 und der Tiegel aus 0,1 mm starkem Platin-10%-Iridiumblech. Schlitzabmessungen 4 mm × 0,5 mm. Der Wolfram-Heizfaden W_1 ist 0,20 mm stark. Am Haltedraht des Tiegels Öse zum Anhängen an die Torsionswaage.

mit dem äußeren Gehäuse R_2 einen im Querschnitt ringförmigen Hohlraum, den „Ionisator“. In diesen Hohlraum von R_3 her eintretende Alkaliatome oder alkalihaltige Moleküle ergeben infolge der Wandstöße evtl. nach erfolgter thermischer Dissoziation entsprechend ihrer Ionisierungswahrscheinlichkeit (Abschnitt II a 1) einfach geladene Alkaliionen. Durch den Schlitz in R_2 werden die Ionen mittels eines Ziehfeldes in das Strahl erzeugungssystem des Massenspektrometers hinein beschleunigt.

Die Rohrabsätze R_3 („Verdampfer“) und R_4 aus Platin-Iridium ermöglichen in der neuen Konstruktion die Einführung eines Tiegelchens mit größerem Fassungsvermögen (bis 35 mg wäßriger Lösung, welche vor Einführung in die Ionenquelle eingedampft wird) sowie eine solide Montage (Abb. 2). R_4 ist bis zum Anschlag über ein dünnwandiges Molybdänrohr gezogen, welches wiederum mittels eines 8 mm-Gewindes in eine solide Halterung aus Edelstahl eingeschraubt werden kann. Das stramm auf dem Molybdänrohr sitzende Platingehäuse wird durch 8 Tantal-Stiftschrauben gegen das Rohr gepreßt und ist so zusätzlich gegen ein Verrutschen in Achsenrichtung und gegen eine Verdrehung gesichert, ohne daß die Wärmeleitung vom Platingehäuse auf die Edelstahlhalterung zu groß wird. Das Tiegelchen wird mit einem langstieligen Werkzeughalter am Draht

gefäßt und bis zum Anschlag in das Molybdänrohr eingeführt, so daß seine Öffnung ganz in das Rohr R_3 hineinragt. Der Verdampfer ist damit gut geschlossen: es sind keine Substanzerluste durch rückwärtiges Herausdampfen möglich. Beim Herausziehen und Hineinstecken des Tiegelchens wird lediglich das Molybdänrohr, aber nicht das empfindlichere Platingehäuse mechanisch beansprucht. Ein Verschweißen des ebenfalls aus Platin-Iridium bestehenden Tiegels mit dem Molybdänrohr bei den hohen notwendigen Verdampfungsendtemperaturen von über 1700 °K¹² ist unwahrscheinlicher als in der älteren Ionenquellen-Ausführung⁹, in der das Platin-Tiegelchen direkten Kontakt mit dem Platinrohr R_3 hatte.

Parallel zur Achse von R_3 und R_4 sind vier 0,20 mm starke Wolframdrähte W_2 gespannt (Abb. 2), mit denen Verdampfer und Tiegel durch Strahlung und Elektronenbeschuß so stark erhitzt werden können, daß noch kleinste Probenmengen nicht allzu schwer verdampfbaren Materials von weniger als 10^{-12} g trotz der starken Bindung, die zwischen so kleinen Substanzmengen und Metalloberflächen besteht (vgl. II a 4), in kurzer Zeit aus dem Tiegel und dem Platingehäuse ausgetrieben werden können.

Das Ionenstrahlerzeugungssystem, welches bis auf die Schlitzweiten (1. Platte 1,5 mm, alle weiteren 1 mm) dem der Drei-Bändchen-Ionenquelle von INGHRAM und

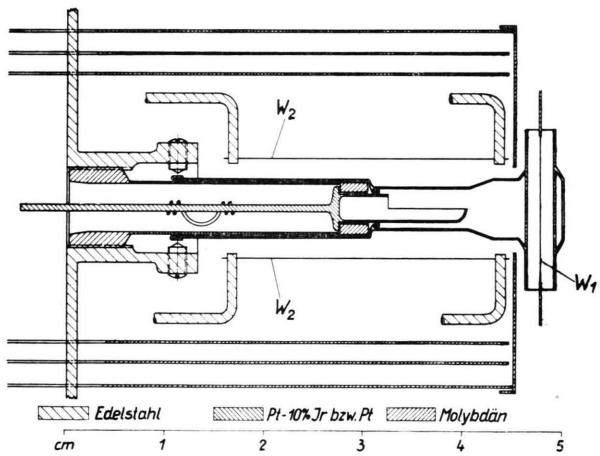


Abb. 2. Schnitt durch den Hauptteil der Ionenquelle ohne Ionenstrahlerzeugungssystem und Montage-Grundplatte. Der Tiegel schweißt trotz guter Passung selbst bei Temperaturen von über 1700 °K nicht fest. Insgesamt 4 Heizdrähte W_2 aus Wolframdraht von 0,20 mm Stärke, von denen je zwei hintereinandergeschaltet sind. Die Strahlungsabschirmung besteht aus 0,1 mm starkem Molybdänblech. Das ganze System ist auf einer aus der Abbildung nicht ersichtlichen, 60 mm weit von der heißen Zone nach links zurückgesetzten Grundplatte mit Röhrchen aus gesintertem Al_2O_3 isoliert befestigt.

¹¹ Für die sorgfältige Ausführung dieses wichtigen Teiles der Ionenquelle danken wir der Firma Heraeus Platingschmelze, Hanau.

¹² Die Ionisatortemperatur hängt nicht nur von diesem Elektronenbeschuß, sondern wegen der Wärmeleitung auch von

der Temperatur des Verdampfers ab. Die Schätzung der Temperatur beruht u. a. auf einer Beobachtung über die Na^+ -Emission der Ionenquelle, die am Schluß der Arbeit mitgeteilt wird (II d).

CHUPKA⁷ entspricht, wurde unabhängig von der eigentlichen Ionenquelle montiert, so daß elektrische und thermische Leitfähigkeiten zwischen beiden Systemen klein sind. Der Ionenaustrittsschlitz des Platingehäuses kann dabei im zusammengebauten Zustand zentriert werden.

Die Abmessungen dieses Ionenquellenaufbaues, einschließlich Strahlerzeugungssystem, mußten mit Rücksicht auf die sehr hohen Temperaturen relativ groß gehalten werden: Die Gesamtlänge der Quelle in Strahlrichtung beträgt 200, der Durchmesser 80 mm.

c) Ionenquellenbetriebsgerät

Eine intensive Elektronenstoß-Erhitzung sowohl des Ionisators als auch eine weitere davon unabhängige des Verdampfers bietet neben einer guten Konzentration der elektrischen Leistung auf die wesentlichen Teile der Quelle den großen Vorteil¹³, daß diese Leistung mit geringen elektronischen Mitteln sehr gut stabilisiert und gleichzeitig sehr fein gesteuert werden kann. Neben der gewünschten Stabilisierung der Ionenströme gegen Netzspannungsschwankungen sind es thermische Leitfähigkeiten zwischen Ionisator und Verdampfer und die Entgasung des Ionenquellenbaumaterials bei der schnellen Erhitzung, die eine Stabilisierung der Elektronenemission aus W₁ und W₂ erforderlich machen. Dementsprechend wurde das Ionenquellenbetriebsgerät (Abb. 3) entwickelt.

Die Leistung aus dem Netz wird über den Isoliertransformator T1 in die auf der positiven Ionen-Beschleunigungsspannung liegende Schaltung (2100 V an der Platin-„Anode“) eingespeist. Die Heizelemente W₁ und W₂ der Ionenquelle werden über T2 und die als gesteuerte Gleichterröhren wirkenden EL 156 mit Heizstrom versorgt, wobei sich die von den EL 156 durchgelassenen Halbwellen bei der Transformation durch T3 bzw. T4 wieder zu verzerrten Wechselspannungen zusammensetzen.

Die Steuergleichspannung für die EL 156 wird vom Regler geliefert. Ein elektronisch stabilisiertes Gleichspannungsgerät für 1000 V mit 200 mA Belastbarkeit versorgt den Regler mit den Betriebsspannungen und liefert gleichzeitig die beiden voneinander unabhängig, aber schaltungsmäßig in gleicher Weise steuerbaren und stabilisierten Emissionsströme für Ionisator und Verdampfer. In der Stellung 0 der Schalter S3 bzw. S4 können mit Hilfe der Wendelpotentiometer P1 bzw. P2 zunächst die EL 156 geöffnet und damit die Heizströme durch W₁ bzw. W₂ von 0 bis zu derjenigen Stromstärke (ca. 4 A bzw. 8 A) heraufgesteuert werden, bei der eine kaum merkliche Elektronenemission aus den gegenüber der Platinanode 900 V negativeren Heizdrähten einsetzt. Dieser Emissionsstrom erzeugt am 50 kΩ-Widerstand im Gitterkreis des zugehörigen rechten Triodensystems einen zusätzlichen Spannungsabfall, der ein weiteres Ansteigen des Heiz- und damit des Emissionsstromes verhindert. Erst nach Umlegen der Schalter S3 bzw. S4 kann mit P3

der Emissionsstrom für die Ionisierung stufenweise und mittels P4 (3 hintereinandergeschaltete Potentiometer) der Emissionsstrom für die Verdampfung sehr kontinuierlich eingestellt werden. Der Spannungsabfall an diesen den Emissionsstrom bestimmenden Widerständen beträgt etwa 100 V, so daß der Beschuß des Platingehäuses mit 900 V-Elektronen erfolgt. Die Emissionsströme sind stabilisiert: bei einer Änderung der Netzspannung im Bereich von 190 bis 250 V ändern sich die Emissionsströme und infolge der großen Regelverstärkung auch die Beschleunigungsspannungen für die Elektronen von je 900 V um maximal 1,5%, d. h. bei einer Netzspannungsänderung von 1% im mittleren Teil des Regelbereiches übersteigen die Änderungen der Ströme und Spannungen sicher nicht den Wert 0,05%. Ein Relais im Primärkreis von T2 sichert die Heizfäden bei einem Kurzschluß zwischen W₁ oder W₂ und der Platinanode oder bei einem anders bedingten Ausfall der 1000 V-Gleichspannungsversorgung durch Abschalten der Heizströme vor der Zerstörung.

Der Beschuß des Röhrchens R₁ der Ionenquelle erfolgte bei allen Verdampfungsversuchen mit einer Stromstärke von 2,5 mA der 900 V-Elektronen, der Beschuß von R₃ und R₄ mit 900 V-Elektronen, deren Stromstärke mittels der Potentiometeranordnung P4 von 1 bis auf 60 mA gesteigert werden konnte. Bei Versuchen mit einfachen Alkaliverbindungen genügte es aber, damit bis etwas über 40 mA zu gehen, um die Substanz restlos austreiben zu können. Die gesamte Leistungsaufnahme der Quelle betrug dann etwa 125 W, wovon 1/3 auf die intensiv wirksame Bombardementheizung entfielen. Die für die Erhitzung von R₃ und R₄ benötigte Leistung ist wegen der ungünstigen Geometrie wesentlich größer als die für den Ionisator benötigte.

Die an der Platinanode liegende Ionenbeschleunigungsspannung von 2100 V wurde einem kommerziellen Gerät entnommen. Die Elektroden für die Ionenstrahlerzeugung wurden gesondert von einem stabilisierten Netzgerät über Potentiometer mit genügend starken Querströmen versorgt, so daß auch bei hohen Ionquellentemperaturen auftretende Leitfähigkeiten über die Isolatoren praktisch zu keinen Potentialänderungen führten.

II. Bestimmung extrem kleiner Mengen von Cäsium und anderer Alkalimetalle

a) Physikalische und apparative Voraussetzungen der Methode

Damit extrem kleine Mengen von Cs oder auch von anderen Alkalimetallen, die z. B. als Chloride vorliegen, nach der vorgeschlagenen Methode quantitativ bestimmt werden können, müssen an eine größere Anzahl von Ionenquellen-Kenngrößen, z. B. an die Ionenausbeute und den „Memory Effekt“ über das sonst Gewohnte hinausgehende Anforderungen gestellt werden. Die diesbezüglichen Gesichtspunkte

¹³ siehe z. B. C. REUTERSWÄRD, J. Sci. Instrum. **29**, 184 [1952] und K. L. AITKEN, F. HART u. P. REYNOLDS, J. Sci. Instrum. **32**, 190 [1955].

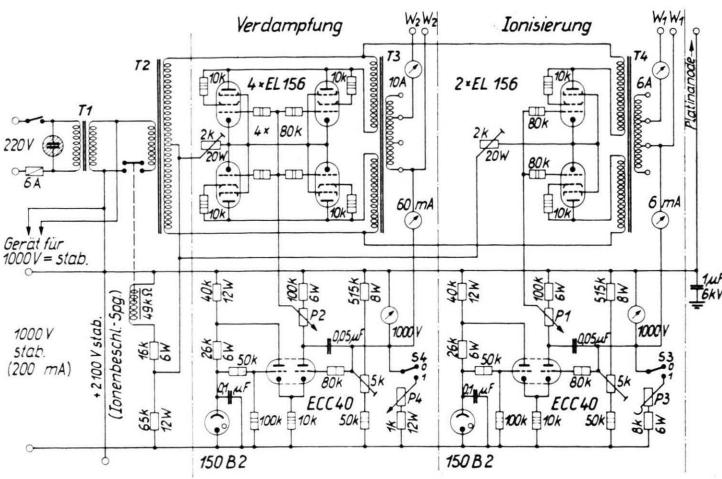


Abb. 3. Ionenquellenbetriebsgerät. Beschreibung im Text. T1: Isoliertransformator 1:1, Prüfspannung 8 kV; T2: 220/2 × 750 V, 400 mA. T3 und T4: 2 × 500 V getrennt / 0–4–10–16 V, 10 A; P1 und P2: Helipot 10 Umdrehungen, 20 k Ω , 5 W; P3 stufenweise von insgesamt 100 k Ω bis 0 Ω ausschaltbare Widerstände; P4: Serienschaltung von 20 k Ω , 2 W ausschaltbar — Helipot 10 Umdrehungen, 50 k Ω , 5 W — Helipot 15 Umdrehungen, 10 k Ω , 10 W — Potentiometer 1 k Ω , 40 W.

werden in diesem Abschnitt am Beispiel der Arbeitsweise und des Betriebsverhaltens der in I beschriebenen Quelle erläutert¹⁴.

1. Die theoretische *Ionisierungswahrscheinlichkeit* (I.W.) für ein auf eine reine heiße Metalloberfläche mit der Elektronenaustrittsarbeit W auftreffendes Alkalimetall-Atom M mit der Ionisierungsarbeit I ist nach LANGMUIR¹⁵

$$W_{\mathbf{M}}^{\mathbf{M}^+} = \left[1 + \frac{g_{\mathbf{M}}}{g_{\mathbf{M}^+}} \exp \frac{I - W}{k T} \right]^{-1}, \quad (1)$$

wo k die BOLTZMANNSCHE Konstante, T die absolute Temperatur, g_M und g_{M^+} die statistischen Gewichte der Elektronengrundzustände von Atom bzw. Ion bedeuten (Abb. 4) und die von COBLEY und PHIPPS¹⁶ sowie von DATZ und TAYLOR¹⁷ angegebenen Reflexionskoeffizienten unberücksichtigt geblieben sind. Wenn die zu ionisierenden Alkaliatome M in einem Molekülverband MX auf die reine Metalloberfläche auftreffen, ist^{8, 18, 19} bei thermischem und chemi-

¹⁴ Eine in manchen Punkten detailliertere Darstellung wird in ⁸ gegeben.

¹⁵ I. LANGMUIR U. K. H. KINGDOM, Proc. Roy. Soc., Lond. A **107**, 61 [1925].

¹⁶ M. J. COPLEY u. T. E. PHIPPS, Phys. Rev. **48**, 960 [1935].
¹⁷ S. D. BROWN, E. H. TURNER, J. Chem. Phys. **27**, 300 [1955].

¹⁷ S. DATZ u. E. H. TAYLOR, J. Chem. Phys. **25**, 389 [1956].
¹⁸ B. H. ZIMMERMAN, J. Chem. Phys. **12**, 362 [1944].

¹⁸ B. H. ZIMM u. J. E. MAYER, J. Chem. Phys. **12**, 362 [1944].
¹⁹ G. E. GOMBERG, G. E. KELLY, J. Chem. Phys. **16**, 1025

¹⁹ G. E. COGIN u. G. E. KIMBALL, J. Chem. Phys. **16**, 1035 [1948].

[1948].

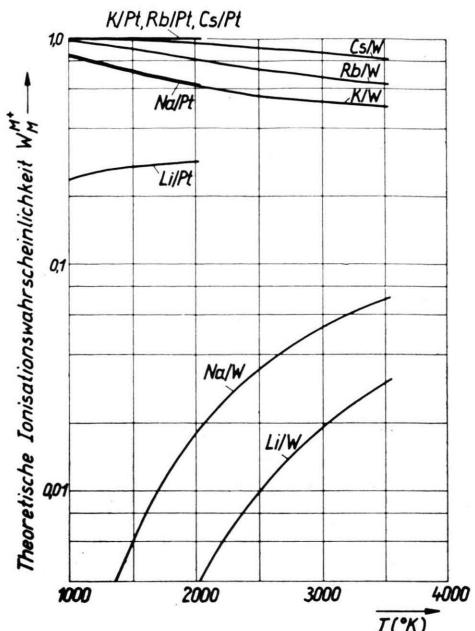


Abb. 4. Theoretische Ionisierungswahrscheinlichkeit $W_{\text{M}}^{\text{M}^+}$ der Alkaliatome an Pt- und W-Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur²⁰ entsprechend Gl. (1).

schem Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit $W_{\text{MX}}^{\text{M}^+}$ für Dissoziation mit Ionisierung des wieder verdampfenden Metallatoms nur für hinreichend kleine, auf die Oberfläche auftreffende Teilchenflüsse der durch Gl. (1) gegebenen Ionisierungswahrscheinlichkeit $W_{\text{M}}^{\text{M}^+}$ angenähert gleich. In der vorliegenden Arbeit war diese Bedingung erfüllt⁸. Mit Gl. (1) ergibt sich²⁰ also theoretisch für auf Platinoberflächen auftreffende Cs-, Rb- und K-Salzmoleküle

$$W_{\text{M}}^{\text{M}+} \simeq W_{\text{MX}}^{\text{M}+} \simeq 1 . \quad (2)$$

Wegen der in (2) enthaltenen Temperaturunabhängigkeit der I.W. braucht man für Messungen mit Cs, Rb und K die technisch nur schwer durchführbare thermische Entkopplung von Verdampfer und Ionisator nicht sehr weit zu treiben. Etwas ungünstiger liegen die Verhältnisse für Na, bei dem die I.W. an Platinoberflächen zwischen 1000 und

²⁰ Diese Berechnung wurde mit $W=5,32$ eV für Pt und $W=4,52$ eV für Wolfram durchgeführt, vgl. Handbook of Chemistry and Physics, 35th Edition, Cleveland, Ohio 1953. Tatsächlich streuen aber die Angaben über die Elektronenaustrittsarbeit zwischen weiten Grenzen (siehe z. B. H. B. MICHAELSON, J. Appl. Phys. **21**, 536 [1949]), so daß die im Text angegebenen Zahlen nur Richtwerte darstellen und die Abb. 4 nur den ungefähren Verlauf der I. W. wiedergibt.

2000 °K von 0,84 auf 0,62 abfällt, sowie für Li, bei dem sie in diesem Temperaturbereich von 0,24 auf 0,28 ansteigt²⁰ (Abb. 4). Diese Temperaturabhängigkeit ist bei allen anderen thermisch ionisierbaren Elementen wesentlich größer, so daß bei ihrer quantitativen Bestimmung nach der Methode der vollständigen Verdampfung wegen der während eines Versuchs in weitem Bereich variablen Verdampfertemperatur (siehe II a 3) Ionisator und Verdampfer thermisch sehr gut entkoppelt sein müssen.

Von den Ergebnissen der zahlreichen experimentellen Untersuchungen über die I.W. von Alkalien haben die von DATZ und TAYLOR^{17, 21} gefundenen Reflektionserscheinungen und die starke Abweichung der I.W. von dem durch (1) angegebenen Verlauf unterhalb einer ziemlich scharf definierten Oberflächentemperatur für unsere Fragestellung eine besondere Bedeutung.

Nach den Untersuchungen der genannten Autoren wird das den theoretischen Betrachtungen zugrunde liegende thermische und chemische Gleichgewicht und damit die durch (1) bzw. (2) gegebene I.W. bei einmaligem Auftreffen der Teilchen auf heiße Platinoberflächen nicht erreicht. Diese Erscheinung läßt sich durch Reflektionskoeffizienten beschreiben, welche mit der auftreffenden Atom- und Molekülspezies, mit der Metalloberfläche und der Temperatur stark variieren. Wenn die Reflektionskoeffizienten nicht zu groß sind, kann man die Akkommodationsfehler weitgehend unwirksam machen, indem man die Teilchen vor ihrem Austritt aus der Quelle möglichst oft gegen die ionisierende Oberfläche stoßen läßt. Der von HINTENBERGER und LANG²² angegebene Ionenquellentyp – etwa in der von uns in der vorliegenden Arbeit oder von SUDGEN, KNEWSTUBB und SMITH²³ in anderem Zusammenhang benutzten Ausführungsform – zeichnet sich durch die Ermöglichung solcher Mehrfachstöße und damit durch eine bessere Reproduzierbarkeit der Ionenbildung vor anderen Oberflächenionisierungsquellen aus. Da die Reflektionskoeffizienten der Alkaliatome an Platinoberflächen kleiner als 0,5 sind¹⁷, dürfte dieser Mechanismus bei unserer Quelle zumindest wirksam sein, wenn die Alkalien atomar aus dem Substanzvorrat verdampfen. Für aus dem Substanzvorrat verdampfende

Alkalihalogenide ist das von vornherein fraglich, weil DATZ und TAYLOR am Beispiel von KCl und KBr gezeigt haben²¹, daß solche Moleküle fast hundertprozentig von Platinoberflächen reflektiert werden können. In der vorliegenden Arbeit sind am CsCl jedoch keine Beobachtungen gemacht worden, die mit solchen Reflexionen erklärt werden könnten. Offenbar ist der angegebene Mechanismus in starkem Maße wirksam.

Das zweite für unsere Fragestellung wichtige Ergebnis der Untersuchungen von DATZ und TAYLOR¹⁷ besteht darin, daß die I.W. an Platinoberflächen für Cs, Rb und K nach Unterschreiten einer Oberflächentemperatur von 1300 °K, für Na unterhalb 1700 °K und für Li sogar unterhalb 2000 °K ziemlich plötzlich und schnell absinkt, weil sich unterhalb dieser Grenztemperaturen infolge Adsorption der Alkalien eine stabile Oberflächenschicht mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit ausbildet²⁴. Messungen mit K-Halogeniden²¹ an Wolframoberflächen bestätigen außerdem schon früher gemachte Erfahrungen²⁵, wonach auch auf der Oberfläche adsorbierte Halogenfilme die I.W. für Alkalien in spezifischer Weise beeinflussen. Die durch diese Oberflächenschichten bedingten Abweichungen von der theoretischen Ionisierungswahrscheinlichkeit werden mit zunehmender Temperatur erwartungsgemäß kleiner. Nach Erfahrungen von WEIERSHAUSEN²⁶ muß man jedoch damit rechnen, daß bei Messungen von Alkalien mit unserer Ionenquelle auch bei hoher Ionisatortemperatur eine Erniedrigung der I.W. eintritt, wenn die auf die Oberfläche auftreffende Teilchenflußdichte, also die Verdampfungsgeschwindigkeit der Probe sehr groß ist. Wenn nun nach der Methode der vollständigen Verdampfung um mehrere Zehnerpotenzen verschiedene Alkalimengen mit der gleichen Genauigkeit und etwa gleichem, möglichst kleinem Zeitaufwand bestimmt werden sollen, so müssen die Messungen mit den kleinsten Substanzmengen mit kleinen Ionenströmen und kleinen Verdampfungsgeschwindigkeiten, die mit den größten Mengen mit um Zehnerpotenzen größeren Verdampfungsgeschwindigkeiten durchgeführt werden, ohne daß diese Verdampfungsgeschwindigkeit einen maximal zulässigen Wert überschreitet, bei dem sich eine Erniedrigung der Ionen-

²¹ S. DATZ u. E. H. TAYLOR, J. Chem. Phys. **25**, 395 [1956].

²² H. HINTENBERGER u. C. LANG, D. B. Patent Nr. 1 010 296 (9. 6. 1955).

²³ T. M. SUDGEN, P. F. KNEWSTUBB u. K. F. SMITH, Nature, Lond. **178**, 693 [1956].

²⁴ J. H. DE BOER, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, J. A. Barth, Leipzig 1937.

²⁵ J. O. HENDRICKS, T. E. PHIPPS u. M. J. COBLEY, J. Chem. Phys. **5**, 868 [1937].

²⁶ W. WEIERSHAUSEN, Joint Conference on Mass Spectrometry, London, September 1958.

ausbeute bemerkbar macht. In der vorliegenden Arbeit sollte gerade festgestellt werden, ob die I.W. und damit die Ionenausbeute für einen großen Bereich von brauchbaren Verdampfungsgeschwindigkeiten konstant bleibt, so daß bei erträglichem Zeitaufwand für die Einzelmessung über mehrere Zehnerpotenzen eine Proportionalität zwischen verdampfter Alkalimenge und gemessener Kollektorladung erhalten wird.

Bei unseren Cs-Messungen wurde daher bei allen benutzten Cs^+ -Ionenströmen, also bei Verdampfungs geschwindigkeiten von 10^{-13} g/min bis 10^{-10} g/min durch eine plötzliche Temperaturerhöhung des Ionisators nachgewiesen, daß im Ionisator keine Substanz gespeichert war. Die auf den Temperatursprung folgende geringfügige Erhöhung der Cs^+ -Ionenströme läßt sich durch die thermische Kopplung des Verdampfers mit dem Ionisator erklären. Danach muß die Ionisator temperatur bei dem benutzten Elektronenbombardementstrom von 2,5 mA mindestens 1300°K und die I.W. für Cs nach dem bisher Gesagten annähernd Eins gewesen sein. Ähnliche Verhältnisse sind unter diesen Bedingungen für Rb und K zu erwarten, während für Na nach den Messungen von DATZ und TAYLOR¹⁷ eine der Theorie entsprechende I.W. erst oberhalb einer Ionisator temperatur von 1700°K , für Li bei Verwendung von Platinoberflächen praktisch gar nicht erreicht werden kann. Von HABFAST²⁷ durchgeführte Untersuchungen der Li^+ -Emission einer ähnlichen Ionquelle mit einer ziemlich offenen Bauweise des Ionisators und relativ niedriger Ionisator temperatur ergaben tatsächlich eine geringe Ionenausbeute. Unter diesen Bedingungen war zur Erzeugung eines meßbaren Ionenstroms eine große Verdampfungs geschwindigkeit notwendig, was zu einer starken Li-Speicherung im Ionisator, d. h. zu einer starken Li-Bedeckung der ionisierenden Oberfläche führte.

2. Von unmittelbarer Wichtigkeit für die Durchführung von quantitativen Bestimmungen unbekannter Substanzmengen nach der Methode der vollständigen Verdampfung sind *Konstanz*, *Reproduzierbarkeit* und schließlich *Kenntnis der totalen Ionenausbeute* des Massenspektrometers für die zu bestimmenden Elemente. Diese Begriffe bedürfen einiger Erläuterungen:

Das Adjektiv „total“ deutet an, daß hier die Ionenausbeute des ganzen Spektrometers, nicht etwa

die der Ionenquelle allein gemeint ist. Wir definieren nun als differentielle totale Ionenausbeute η_d für ein Element das Verhältnis aus der Anzahl der in einer kleinen Zeitspanne den Kollektor erreichen den Ionen des Elementes zur Anzahl der in derselben Zeitspanne aus dem Probenvorrat herausdampfenden Atome desselben Elementes, also

$$\eta_d = \frac{A}{F} \frac{i^+}{|dm/dt|}, \quad (3)$$

wobei i^+ der am Kollektor meßbare Ionenstrom des Elementes, dm/dt der in der Zeiteinheit infolge der Verdampfung erfolgende Gewichtsverlust der Probe an dem gemessenen Element, A das Atomgewicht des Elementes und F die FARADAYSche Konstante ist. Für den Fall, daß man eine bekannte im Verdampfer befindliche Menge m des Elementes vollständig verdampft und durch Registrierung des zugehörigen Ionenstromes i^+ die am Kollektor meßbare Ionenladung $Q = \int i^+ dt$ bestimmt, erhält man dagegen eine andere Ausbeute, die wir als integrale totale Ionenausbeute η_i durch die Gleichung

$$\eta_i = \frac{A}{F} \frac{Q}{m} \quad (4)$$

definieren. Hiernach können durch Messung von Q unbekannte Mengen m bestimmt werden, wenn zuvor durch einen oder mehrere Verdampfungsversuche mit bekannten Substanzmengen η_i bestimmt wurde und wenn diese integrale Ionenausbeute von Versuch zu Versuch reproduzierbar ist.

Die Forderung der Unabhängigkeit der integralen totalen Ionenausbeute η_i von der Substanzmenge und die Forderung ihrer Reproduzierbarkeit bedeuten praktisch, daß auch η_d von Versuch zu Versuch reproduzierbar und im Verlauf eines jeden Verdampfungsversuches konstant sein muß. Dieser Forderung wird am besten mit Oberflächen-Ionenquellen des hier benutzten Typs²² Rechnung getragen, weil η_d dann nur durch die Ionisierungswahrscheinlichkeit $W_{MX}^{M^+}$ [siehe Gl. (1) bzw. (2)] und durch die ionenoptische Transmission D des Massenspektrometers gegeben ist:

$$\eta_d = W_{MX}^{M^+} D. \quad (5)$$

Bei anderen Oberflächen-Ionenquellen mit entkoppel ter Verdampfung und Ionisierung, etwa der Dreibändchen-Ionenquelle⁷, kommen noch weitere Faktoren hinzu, welche z. B. der Tatsache Rechnung tragen, daß ein Teil der verdampfenden Substanz die

²⁷ K. HABFAST, Dissertation, München 1957.

ionisierende Oberfläche verfehlt oder auf andere Weise für die Ionisierung verloren geht. Diese Faktoren können die Ausbeute und damit die Empfindlichkeit, vor allem aber die Reproduzierbarkeit von η_d und η_i stark beeinträchtigen. Mit unserer Ionenquelle haben wir nach Gl. (2) für die besonders günstigen Fälle der Verdampfung von Cs, Rb und K bei Ionisatortemperaturen von über 1300 °K den Vorteil, daß die Ionenausbeute und ihre Reproduzierbarkeit allein von der Transmission abhängt. Wenn der mechanische Aufbau des Massenspektrometers solide ist und wenn dafür gesorgt ist, daß sich das Platingehäuse auch bei schneller und starker Temperaturerhöhung nicht verzieht, wenn mit anderen Worten die Justierung des Massenspektrometers konstant und reproduzierbar ist, so erhält man für Cs, Rb und K

$$\eta_d = \eta_i = D \quad (6)$$

und eine maximale Empfindlichkeit und Genauigkeit bei quantitativen Bestimmungen extrem kleiner Substanzmengen. Für andere Elemente und Ionisatorbedingungen werden die hier hervorgehobenen Eigenschaften der totalen Ionenausbeute nach Gl. (5) direkt von dem oben beschriebenen Verhalten von W_{mx}^{x+} beeinträchtigt.

Es muß noch betont werden, daß wir in der Erzielung einer guten Reproduzierbarkeit der integrauen totalen Ionenausbeute die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit gesehen haben. Auf Grund unserer Messungen können wir auch nur Aussagen über diese integrale totale Ionenausbeute machen. Im folgenden verstehen wir daher unter totaler Ionenausbeute η stets die integrale.

3. Extrem kleine Substanzmengen auf einer metallischen Unterlage *verdampfen* nicht wie eine einheitliche makroskopische Phase bei festgehaltener Temperatur mit konstanter Geschwindigkeit, sondern es bedarf zu ihrer vollständigen Verdampfung einer mit kleiner werdender Probe zeitlich immer mehr ansteigenden Heizleistung²⁸ (Abb. 5). Daher sind die Ionenströme selbst bei der Verdampfung von Mengen über 10^{-9} g bei konstanter Heizleistung niemals länger als wenige Minuten konstant. Die Wirkung der elektronischen *Heizungsstabilisation* kann aber daran erkannt werden, daß der zeitliche

Verlauf der Ionenströme bis auf wenige Promille glatt ist.

4. Da sich zwischen Alkalien und Platinoberflächen keine schwer verdampfbaren Verbindungen bilden, besteht ein gutes Kriterium für die *Vollständigkeit der Verdampfung* in der schnellen Abnahme des Ionenstromes bei gleichzeitig schneller Temperaturerhöhung des Verdampfers, wie es z. B. am Ende der in Abb. 5 dargestellten Versuche beobachtet wurde. Die erforderliche Endtemperatur des Verdampfers ist wesentlich höher als der Temperaturbereich, in dem der größte Teil der Probe verdampft, weil ein Teil der Substanz sehr fest an der Metalloberfläche haftet.

5. Obgleich offenbar wenigstens einfache Alkaliverbindungen restlos aus dem Platingehäuse ausgetrieben werden können, blieb doch ein je nach der längeren Vorgeschichte der Ionenquelle mehr oder weniger großer „*Memory Effekt*“: aus den Abb. 5 erkennt man, daß nach dem schnellen Abklingen des aus dem Platingehäuse austretenden Ionenstromes eine sehr langsam zeitlich veränderliche und kleine Restintensität beobachtet wurde, die aber nur dann störend in Erscheinung trat, wenn sehr kleine Mengen im Anschluß an einen Versuch mit um wenigstens zwei Zehnerpotenzen größeren Mengen verdampft wurden. Es handelt sich bei dieser Restintensität um Cäsiummengen, die sich auf den Elektrodenplatten des Ionenstrahl-Erzeugungssystems niedergeschlagen haben, nach Erreichen der höchsten Ionenquellentemperaturen durch Miterwärmung dieses Systems wieder verdampfen und vom heißen Platingehäuse ein zweites Mal ionisiert werden. Durch längeren Betrieb bei höchsten Temperaturen reinigte sich die Quelle jedoch selbst, so daß insgesamt etwa 200 Verdampfungsversuche mit Cäsiummengen zwischen 10^{-7} und 10^{-13} g durchgeführt werden konnten, ohne daß die Quelle zwecks Reinigung hätte zerlegt werden müssen. Eine mäßig starke K^+ - und Na^+ -Intensität bei höchsten Temperaturen war jedoch nicht wegzubringen, da K und Na ständig durch Diffusion aus dem Ionenquellenbaumaterial nachgeliefert wurden.

6. Die übrigen Forderungen an die Ionenquelle hinsichtlich *Betriebssicherheit*, *Reparierbarkeit*, *Leichtigkeit des Probenwechsels* und *Lebensdauer* sind bis zu einer Gesamtleistungsaufnahme von 130 W erfüllt: die Zahl der bis jetzt mit dieser Ionenquelle durchgeföhrten Versuche beträgt etwa 200, wobei die Quelle im Mittel nur etwa alle 50 Versuche zwecks

²⁸ vgl. T. BARRAT, Proc. Phys. Soc., Lond. **26**, 248 [1914]; A. WOOD, Proc. Roy. Soc., Lond. **91**, 543 [1915]; W. SEITH u. A. ATEN, Z. Phys. Chem. B **10**, 296 [1930]; K. SCHWARZ, Z. Phys. Chem. A **168**, 241 [1934].

kleiner Reparaturen, insbesondere Auswechselung der Heizfäden, vom Spektrometer abgeschraubt zu werden braucht. Der Probenwechsel erfolgt durch einen kleinen Flansch hindurch.

b) Experimentelle Technik

Die experimentelle Prüfung des vorgeschlagenen Verfahrens zur Bestimmung extrem kleiner Alkalimengen im Verein mit einer Bestimmung der totalen Ionenausbeute des Spektrometers setzt die Möglichkeit voraus, daß man bekannte Mengen etwa zwischen 10^{-12} und 10^{-8} g einwandfrei in das Tiegelchen der Ionenquelle übertragen kann. Als einfachster Weg dazu bietet sich, meßbare Mengen von Lösungen extrem kleiner und genau bekannter Konzentrationen in das Tiegelchen zu übertragen und die Lösungen dann unter einer Infrarotlampe einzudampfen. Die Gefahr der Verunreinigungen durch Staub und andere Ursachen, welcher durch die Wahl des seltenen Cäsiums als Versuchssubstanz entgegentreten wurde, vor allem aber die Adsorption der gelösten Substanz an Pipetten- und Behälterwänden und die dadurch bedingte zeitliche Abnahme der Konzentrationen führen jedoch in diesem Konzentrationsbereich zu kaum vermeidbaren Fehlern²⁹. Um diese gering zu halten, wurde auf Grund eigener Erfahrungen⁸ (vgl. auch II c) für die hier mitgeteilte Versuchsserie folgende Arbeitstechnik angewendet:

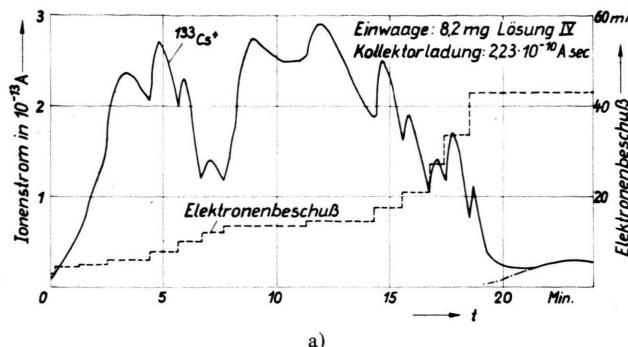
Alle Glasgefäße und Pipetten waren aus Jenaer Geräteglas G 20 und wurden vor Benutzung durch 5-stündige intensive Heißdampfspülung, bei der sich an der Glasoberfläche ein dünner ablaufender Wasserfilm bildet, gereinigt und mit einer Füllung doppelt destillierten Wassers gealtert. Es wurden nur Meßkolben von mindestens 1 l Inhalt benutzt, damit das Verhältnis Volumen/Oberfläche möglichst groß war. Doppelt destilliertes Wasser wurde direkt aus der Quarzapparatur eingefüllt. Dieses Wasser haben wir auf seinen Gehalt an Cäsium-Verunreinigungen geprüft, indem wir Proben von etwa 30 mg des Wassers in das Ionenquellentiegelchen überführten und eindampften. Den „Rückstand“ haben wir nach der hier beschriebenen Methode der vollständigen Verdampfung auf seinen Cäsiumgehalt untersucht. Dabei stellten wir fest, daß die Cäsium-Verunreinigung des von uns benutzten doppelt destillierten Wassers kleiner als $5 \cdot 10^{-12}$ Gewichtsanteile war. Aus einer relativ sehr konzentrierten Lösung „0“ (Tab. 1) von CsCl in doppelt

destilliertem Wasser wurden die beiden Lösungen I und II durch Übertragung mit je einer Vollpipette, die bei den schwächeren Lösungen III und IV durch Übertragung und Wägung mittels kleiner in der Gebläseflamme ausgeglühter Wendeln aus Platindraht hergestellt. Bei aller Sorgfalt der Ausführung dieser Operationen kann man die Konzentrationen der Lösungen, die sich hieraus berechnen lassen und die in Tab. 1 als „Nennkonzentrationen“ c_N angegeben sind, um so weniger als wahre Konzentrationen ansehen, je kleiner sie sind, weil die verbleibenden Verunreinigungs- und Adsorptionsfehler mit der Verdünnung proportional größer werden.

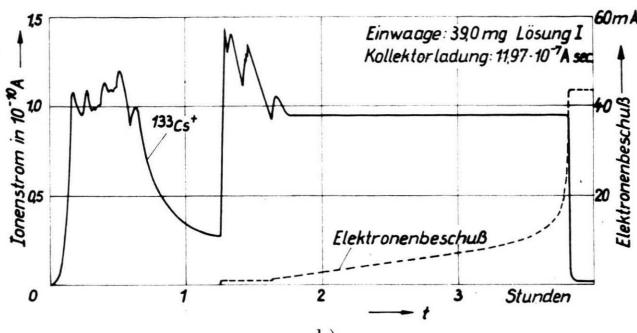
Die Übertragung der Lösungen in das Tiegelchen erfolgte durch direktes Eintauchen des vorderen Tiegelteiles in die Lösung, wobei die anhaftende Flüssigkeitsmenge durch Wägung des Tiegelchens vor und nach dem Eintauchen bis auf 0,1 mg genau bestimmt wurde. Zur Aufhängung des Tiegelchens an der benutzten Torsionswaage befand sich an seinem Haltedraht eine kleine Öse (Abb. 1). Durch verschiedene Art des Eintauchens konnte die Flüssigkeitsmenge von Versuch zu Versuch zwischen etwa 5 und 40 mg variiert werden. Um mit einer und derselben Lösung einen größeren Cäsium-Mengenbereich zu erfassen, wurden Lösungsmengen von weniger als 5 mg mittels kleiner Träger in das Ionenquellentiegelchen eingeführt. Diese Träger waren im allgemeinen als Wendeln aus Platin draht ausgebildet und hatten eine kleine Öse zum Anhängen an den Haken der Torsionswaage, der ebenfalls aus Platin bestand. Träger, Torsionswaagen-Haken und die Platinpinzetten für die Handhabung der Träger wurden kurz vor Gebrauch in der Gebläseflamme ausgeglüht. Die Menge der mit diesen Trägern übertragenen Lösung variierte je nach Ausführung der Wendel und Art des Eintauchens der Wendel in die Lösung zwischen 0,5 und 5 mg. Mengen unter 2 mg wurden jedoch selten übertragen, weil der Fehler bei der Einwaage dann zu groß wurde. Durch die Mitterhitzung der Träger während der Verdampfungsversuche ergab sich eine Erhöhung der Cs-Einwaage um maximal einige 10^{-13} g (vgl. II c), während nicht ausgeglühte Träger bei Verdampfungsversuchen einige 10^{-11} g Cäsium abgaben. — Größere Lösungsmengen als 40 mg konnten ziemlich fehlerfrei in das Ionenquellentiegelchen eingewogen werden, indem mittels eines anderen ausgeglühten Platinriegels ein- oder zweimal nachgeschöpft wurde. Vor jeder zweiten und dritten Füllung mußte durch eine Wägung kontrolliert werden, daß die Lösungsmenge der vorausgehenden Füllung völlig eingedampft war.

Nach dem letzten Eindampfen der Lösung wurde das Tiegelchen in die Ionenquelle eingeführt. Eine Pumpzeit von ca. 2 Stdn. genügte, um den Verdampfungsversuch durch Anlegen der Betriebsspannung, Aufheizen des Ionisators auf Betriebstemperatur und anschließendes vorsichtiges Hochheizen des Verdampfers starten zu können. Bei den meisten Versuchen (z. B. Abb. 5 a) erschien der Ionenstrom erst nach Einschalten des Elektronenbombardements für die Verdampfung, nur bei einer Einwaage von Cs-Mengen über etwa 10^{-9} g schon nach Aufheizen der Wolframdrähte W_2 ohne Elektronenemission (z. B. Abb. 5 b). Dann führte die kleine, beim Umschal-

²⁹ siehe z. B. F. HECHT u. M. K. ZACHERL (Herausg.), Handb. der Mikrochem. Methoden, Bd. II, S. 50 f., Wien 1955. — H. M. HERSHENSON u. L. B. ROGERS, Anal. Chemistry 24, 219 [1952]. — R. G. MILKEY, Anal. Chemistry 26, 1800 [1954].



a)



b)

Abb. 5 a, b. Cs-Ionenströme am Kollektor des Massenspektrometers als Funktion der Zeit während einer vollständigen Verdampfung einer Probe von a) etwa $4 \cdot 10^{-12}$ g, b) etwa $2 \cdot 10^{-8}$ g Cäsium. Gestrichelt: Elektronenbeschußstrom des Verdampfers. Im Fall a) wurde der Beschuß stufenweise erhöht; es blieb eine relativ starke Restintensität infolge einer Cs-Verunreinigung des Ionenbeschleunigungssystems durch einen vorher erfolgten Versuch mit einer größeren Cs-Menge. Im Fall b) wurde schon vor Einschalten des Elektronenbeschusses allein durch die Heizströme von W_2 Cäsium verdampft; nach Einschalten des Elektronenbeschusses kontinuierliche Führung der Heizleistung in der Weise, daß die Cs-Emission bis zur Erschöpfung der Probe konstant blieb.

ten auf Emission entstehende (durch eine Schaltungsänderung vermeidbare) Unstetigkeit im Temperaturverlauf zu einem Sprung der Ionenemission (bei Versuch Abb. 5 b nach $1\frac{1}{2}$ Std.). Es gelang wegen der thermischen Trägheit der Quelle nur bei Einwaage von größeren Mengen als 10^{-9} g, den Cs-Ionenstrom durch kontinuierliche Temperaturlösung des Verdampfers auf etwa $\pm 2\%$ konstant zu halten (z. B. in der zweiten Hälfte des Versuches Abb. 5 b). Meistens wurde die Verdampfer-Heizleistung stufenweise erhöht (Abb. 5 a.). Die Kollektor-Ionenströme lagen je nach Probengröße zwischen $5 \cdot 10^{-14}$ und $2 \cdot 10^{-10}$ A, die für die vollständige Verdampfung benötigten Zeiten zwischen 10 Min. und 4 Std. und die Verdampfungsgeschwindigkeiten zwischen 10^{-13} g/min und 10^{-10} g/min. Die Bestimmung der $^{133}\text{Cs}^+$ -Kollektorladung erfolgte nach Aufzeichnung der Ionenstrom-Zeitkurve (Abb. 5) durch Bestimmung der Fläche unter dieser Kurve.

Damit nicht zu viel Zeit für die langwierige Beseitigung der Restintensität (vgl. II a 5) verschwendet würde, wurden im großen und ganzen zuerst die Messungen mit kleineren Substanzmengen, also die Messungen mit den Lösungen IV und III durchgeführt und später jene

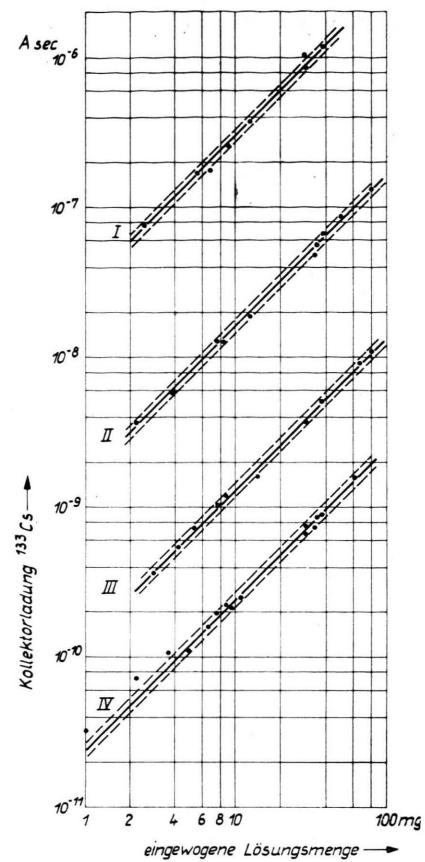


Abb. 6. Am Kollektor gemessene Ionenladungen in Abhängigkeit von der in das Tiegelchen eingewogenen Lösungsmenge für die Lösungen I bis IV. Die durchgezogenen Geraden entsprechen dem Mittelwert \bar{q} der gemessenen spezifischen Kollektorladungen (Tab. 1, Spalte 4), die gestrichelten Geraden den 10%-Abweichungen von diesen Werten.

mit den konzentrierteren Lösungen II und I. Das erfolgte jedoch im einzelnen durchaus so, daß z. B. auf einen Versuch mit 80 mg der Lösung II ein Versuch mit 5 mg der weniger konzentrierten Lösung III, also ca. einem Hundertstel der Menge folgte. Der Memory-Effekt machte sich in diesem Bereich noch nicht störend bemerkbar. So war ausgeschlossen, daß die mit den verschiedenen Lösungen erhaltenen Meßergebnisse für die totale Ionenausbeute (Tab. 1, Spalte 5) infolge einer langsam oder sprunghaften Änderung dieser Ausbeute streuten. Diese Streuung ist also durch die Abweichung der wahren Konzentration von der Nennkonzentration der Lösungen und durch die statistischen Meßfehler bedingt.

c) Ergebnisse

Bei früheren Untersuchungen⁸ der Methode der vollständigen Verdampfung von Cs mit unserer

Ionenquelle hatte sich herausgestellt, daß die totale Ionenausbeute und ihre Reproduzierbarkeit von der Art der Übertragung der kleinen Mengen extrem verdünnter Lösungen in das Ionenquellentiegelchen und von der Arbeitstechnik bei der Herstellung der verdünnten Lösungen sehr stark abzuhängen schien; das bedeutete: die aus der Menge der übertragenen Lösung und der Lösungskonzentration berechnete Cs-Einwaage stimmte nicht mit der wirklichen Einwaage überein. Die scheinbaren Schwankungen der gemessenen Ionenausbeute betrugten anfänglich mehrere 100%. Mit einer größeren Anzahl von Verdampfungsversuchen wurden als Fehlerursachen u. a. erkannt: Verluste von Cäsium durch Adsorption an Glaswänden, wenn die sehr verdünnten Lösungen bei großem Verhältnis der benetzten Glasoberfläche zum Flüssigkeitsvolumen, etwa in Mikrobüretten und Vollpipetten gehandhabt wurden; Cäsium-Verunreinigungen, wenn verdünnte Lösungen mit Glasoberflächen in Berührung kamen, die vorher mit konzentrierter Cäsium-Lösungen benetzt waren und nicht durch eine mehrstündige Heißdampfspülung (vgl. II b) gereinigt waren. (Da geeichte Mikrobüretten nicht mit Heißdampf behandelt werden dürfen und können, scheiden sie für die Messung extrem verdünnter Lösungen ganz aus. Die Lösungsmengen müssen also durch Wägung bestimmt werden, wobei man sich zweckmäßigerweise kleiner Träger aus Platin bedient.) Eine weitere Fehlerursache können mikroskopisch kleine Cs-haltige Glassplitter bilden, welche etwa beim Abnehmen von trockenen Schliffstopfen in die Lösung fallen und von der Oberflächenspannung der Lösungen gehalten werden, so daß sie beim Schöpfen bevorzugt in das Ionenquellentiegelchen gelangen.

Bei der Untersuchung dieser Fehlerursachen erwies sich die Methode der vollständigen Verdampfung als brauchbar und mit von Meßreihe zu Meßreihe immer kleiner werdender Fehlergrenze als sehr verlässlich. Aus der großen Anzahl von Verdampfungsversuchen werden im folgenden die Ergebnisse einer Meßreihe an 43 verschieden großen Proben herausgegriffen, die wir unter Einhaltung der in Abschnitt II b beschriebenen Technik mit den Lösungen aus Tab. 1 erhielten. Sie können als repräsentativ für die bisher erreichte Genauigkeit und Empfindlichkeit der Meßmethode angesehen werden.

Für die ausgewählte Meßreihe sind in Abb. 6 die gemessenen $^{133}\text{Cs}^+$ -Kollektorladungen in Abhängigkeit von der eingewogenen Lösungsmenge für die

verschieden konzentrierten Lösungen I bis IV aufgetragen. Aus der Darstellung geht hervor, daß eine ziemlich genaue Proportionalität zwischen eingewogener Lösungsmenge und Kollektorladung für jede der vier Lösungen gefunden wurde. Lediglich bei drei von den vier Messungen mit der Lösung IV bei Lösungsmengen unter 5 mg wurde systematisch zu viel Cs nachgewiesen. Wie in Abschnitt II b beschrieben wurde, waren diese Lösungsmengen unter 5 mg mittels kleiner in der Gebläseflamme ausgeglühter Träger aus Platindraht in das Ionenquellentiegelchen überführt worden. Wir haben guten Grund anzunehmen, daß das im Platindraht enthaltene Cäsium beim Ausglühen in der Gebläseflamme nicht vollständig ausgetrieben wurde und daß ein Teil des restlichen Cäsiums während des Verdampfungsversuches aus dem Inneren des Platindrahtes herausdiffundierte, was bei den Messungen mit den kleinsten Cäsiummengen um $1 \cdot 10^{-12}$ g einen merklichen Beitrag zum registrierten Cs^+ -Strom lieferte. Wir lassen diese vier Messungen mit der Lösung IV deshalb bei der folgenden Diskussion unberücksichtigt.

Ein Maß für die erreichte Reproduzierbarkeit der totalen Ionenausbeute haben wir nun in folgender Weise gewonnen: Wir haben für jede der vier Lösungen eine „mittlere spezifische Kollektorladung“ \bar{q} (gemessen in Asec Cs^+/mg Lösung; Spalte 4 der Tab. 1) berechnet, indem wir die gemessenen, aber auf das Milligramm der Lösung bezogenen Kollektorladungen q über die für jede Lösung zu berücksichtigenden n Einzelmessungen gemittelt haben. Mit der Gleichung

$$\bar{q} = \frac{A}{F} \cdot \frac{\bar{q}}{c_N}, \quad (4 \text{ a})$$

die aus Gl. (4) durch Einsetzen der auf das Milligramm Lösung bezogenen Meßgrößen erhalten wird, haben wir für jede Lösung die in Spalte 5 eingetragenen mittleren Meßwerte \bar{q} für die (integrale) totale Ionenausbeute berechnet. Schließlich haben wir in Spalte 6 für jede Lösung die relativen mittleren Abweichungen der Einzelergebnisse q von den Mittelwerten \bar{q} aus Spalte 4 aufgeschrieben. Damit ist nach Gl. (4 a) auch der relative mittlere Fehler (siehe Tab. 1, Anm. 2) bei einer Bestimmung der totalen Ionenausbeute durch einen einzigen Verdampfungsversuch mit einer Eichlösung der Konzentration c_N gegeben. Die in Spalte 6 aufgeschriebenen Werte bilden somit ein Maß für die Reproduzierbarkeit der totalen Ionenausbeute, wobei berücksichtigt werden muß, daß darin noch andere Fehler, z. B. die

1 Lösung	2 <i>n</i>	3 Nennkonzentration	4 mittlere spezifische Kollektorladung \bar{q}	5	6 Fehler**
Nr.	(s. Anm.*))	c_N g Cs/mg Lösung	Asec Cs ⁺ /mg Lösung	%	%
0	—	$5,76 \cdot 10^{-8}$	—	—	—
I	8	$5,76 \cdot 10^{-10}$	$3,05 \cdot 10^{-8}$	7,30	8,8
II	10	$2,88 \cdot 10^{-11}$	$1,66 \cdot 10^{-9}$	7,94	6,8
III	10	$2,84 \cdot 10^{-12}$	$1,36 \cdot 10^{-10}$	6,59	5,9
IV	11	$4,03 \cdot 10^{-13}$	$2,50 \cdot 10^{-11}$	8,55	6,1

* Anzahl der für die Mittelwertbildung und Fehlerberechnung herangezogenen Verdampfungsversuche.

** Relative mittlere Abweichung der Einzelergebnisse von den Mittelwerten aus Spalte 4 und 5, d. h.

$$\frac{100}{q} \sqrt{\frac{[vv]}{n-1}} \text{ bzw. } \frac{100}{\eta} \sqrt{\frac{[vv]}{n-1}},$$

wo v die Abweichungen der Einzelergebnisse für q bzw. η von \bar{q} bzw. $\bar{\eta}$ sind. Diese Werte sind ein Maß für die erreichte Reproduzierbarkeit der totalen Ionenausbeute.

Tab. 1. Ergebnisse der Verdampfungsversuche mit Cäsium.

bei der Wägung der Lösungsmengen entstehenden Fehler, enthalten sind, die allein schon einige Prozente ausgemacht haben können. Danach ist die Reproduzierbarkeit der totalen Ionenausbeute als gut zu bezeichnen; sie entspricht den Anforderungen für eine bis auf $\pm 10\%$ genaue Bestimmung von Cs-Mengen zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und 10^{-12} g, wenn die Apparatur genau geeicht ist.

Die Möglichkeit der genauen Eichung stellt die zweite notwendige Voraussetzung für die Ultramikro-Bestimmung dar. Sie besteht in einer genauen Bestimmung der totalen Ionenausbeute des Spektrometers für das zu bestimmende Element³⁰. Dazu müssen Verdampfungsversuche mit genau bekannten Substanzmengen durchgeführt werden, welche in einwandfreier Weise hergestellt oder nach einer von dem hier entwickelten Verfahren unabhängigen Methode genau bestimmt wurden. Da man wegen des Memory-Effektes die Eichung nicht mit großen Substanzmengen durchführen kann, ist man auf die Verwendung von Ultramikrogramm-Mengen angewiesen. Dann befindet man sich aber in der unangenehmen Lage, zur Eichung der Apparatur so kleine Mengen genau herstellen zu müssen, daß man sie nur nach dem hier entwickelten Verfahren messen könnte. Der Gebrauch von extrem verdünnten Lösungen, bei denen die Genauigkeit der aus der Verdünnung berechneten Konzentration nicht experimentell nachgeprüft werden kann, führt dagegen nur zu einer mäßig genauen Bestimmung der totalen Ionenausbeute, wie aus dem folgenden hervorgeht.

Zur Bestimmung der totalen Ionenausbeute haben wir aus den eingewogenen Mengen und den Nennkonzentrationen c_N für jede der 43 Messungen die Cäsiumeinwaagen berechnet und dagegen die gemessenen Cs^+ -Kollektorladungen aufgetragen (Abb. 7); die eingezeichneten vier Geraden entsprechen

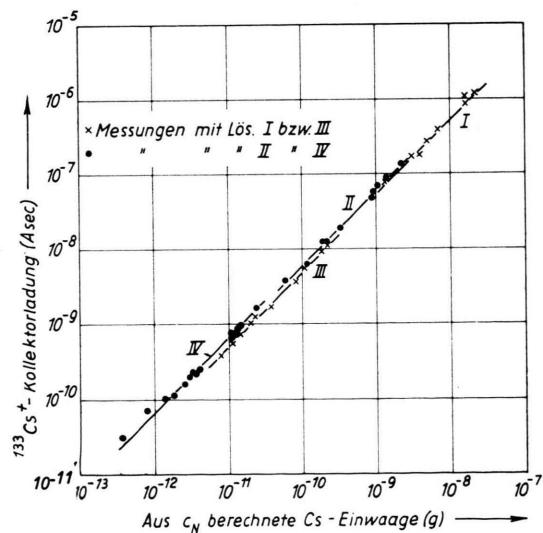


Abb. 7. Am Kollektor gemessene Ionenladungen in Abhängigkeit von der Cs-Einwaage, letztere aus der eingewogenen Lösungsmenge und der Nennkonzentration c_N der Lösungen berechnet. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den η -Werten aus Tab. 1, Spalte 5.

jeweils den mittleren spezifischen Kollektorladungen \bar{q} aus der Tabelle. Diese Geraden für die vier verschiedenen Lösungen sind nun relativ stark gegeneinander verschoben. Die Verschiebungen sind ebenso wie die in Tab. 1, Spalte 5, zu Tage tretenden Abweichungen der Meßwerte voneinander viel zu

groß, als daß sie bei der nachgewiesenen guten Reproduzierbarkeit der totalen Ionenausbeute durch Fehler der massenspektrometrischen Technik verursacht sein könnten. Offenbar sind sie durch Abweichungen der wahren Lösungskonzentrationen von den zur Berechnung der Cäsium-Einwaagen benutzten Nennkonzentrationen c_N bedingt. Auch bei Anwendung der in II b beschriebenen, gegenüber früheren Untersuchungen verfeinerten Technik bei der Herstellung der Eichlösungen konnten als die schon oben erwähnten Fehlerquellen, nämlich Cs-Verluste der Lösungen durch Adsorption an den Wänden der Meßkolben und schwer kontrollierbare Verunreinigungen nicht ganz vermieden werden. Die Fehler machen sich natürlich bei den Messungen mit den konzentrierten Lösungen am wenigstens bemerkbar: die mit den Lösungen I und II erhaltenen Meßwerte $\bar{\eta}$ (Tab. 1, Spalte 5) stimmen relativ gut überein, so daß man schließen darf, daß die totale Ionenausbeute bei unseren Versuchen etwa bei 7 bis 8% lag³¹. Für die Bestimmung unbekannter Cäsium-Mengen würde man auf Grund unserer Messungen den Mittelwert der $\bar{\eta}$ -Werte für die konzentrierteren Lösungen I und II, nämlich $\eta_E = 7,62\%$, als Eichwert benutzen, zumal dieser Wert beinahe mit dem Mittelwert aller vier $\bar{\eta}$ -Werte zusammenfällt. Der mittlere Fehler bei Cs-Absolutbestimmungen ist dann durch die Reproduzierbarkeit der totalen Ionenausbeute (Spalte 6) mit besser als $\pm 10\%$ zusätzlich den Fehler der Eichung gegeben. Wir schätzen diesen systematischen Fehler in unserem Fall auf ebenfalls $\pm 10\%$ und damit den Gesamtfehler bei Cs-Bestimmungen auf $\pm 20\%$.

Um diesen Gesamtfehler zu verringern, braucht man eine Methode zur Herstellung genau bekannter Cäsiummengen für die Bestimmung der totalen Ionenausbeute. Eine aussichtsreiche Eichmethode scheint die folgende zu sein: Man sammelt auf einem kleinen Kollektor, der als tiefe Tasche ähnlich wie bei elektromagnetischen Isotopenseparatoren ausgebildet und sehr gut ausgeheizt ist, eine bestimmte Ladung massenspektrometrisch abgetrennter Ionen des interessierenden Elementes, baut den Kollektor anschließend in den Verdampfer der Ionenquelle ein und eicht mit der auf diese Weise genau bestim-

ten Einwaage. Da dieser Versuch einen beträchtlichen Umbau des Spektrometers erfordert hätte, konnten wir ihn bisher noch nicht durchführen.

d) Zur gleichzeitigen Bestimmung aller Alkalien in Mineralen

Nach den Ausführungen des Abschnittes II a sollte die Bestimmung der anderen Alkalien nach der massenspektrometrischen Verdampfungsmethode möglich sein, wenn die Ionisatortemperatur für Rb und K ebenso wie für Cs größer als etwa 1300 °K, für Na größer als etwa 1700 °K und für Li größer als etwa 2000 °K gewählt werden kann. Wenngleich man insbesondere für Messungen an Li gezwungen wird, ein höher schmelzendes Metall als Ionisatoroberfläche zu benutzen und der u. U. größeren Temperaturabhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit durch eine verbesserte thermische Entkopplung von Verdampfer und Ionisator Rechnung zu tragen, so birgt diese Aufgabe nur neue technologische Probleme der Ionenquellenkonstruktion in sich.

Von besonderem Interesse ist die Frage, ob mit unserem Ionenquellentyp eine gleichzeitige Bestimmung aller Alkalien in komplizierteren Festkörpern – etwa Mineralen – möglich ist, indem die Alkalien durch Erhitzen kleiner Proben im Ionenquellen-Verdampfer vollkommen aus den Festkörpern oder ihrer Schmelze ausgetrieben werden. Bei einigen orientierenden Versuchen mit jeweils etwa 10^{-5} g verschiedener Minerale konnte mit der von uns benutzten Ausführung des Ionenquellentyps keine genügend hohe Verdampfertemperatur erreicht werden, so daß die Alkalien nicht restlos aus den Proben ausgetrieben werden konnten. Auch die erreichbare Ionisatortemperatur war nicht hoch genug, als daß bei dem im allgemeinen hohen K-Partialdruck ein genügend kleiner Bedeckungsgrad der Ionisatoroberfläche erreicht worden wäre, der auch für Na und besonders Li die theoretische Ionisierungswahrscheinlichkeit gewährleistet hätte. Es zeigte sich bei unseren Versuchen, daß erst bei Ionisatortemperaturen von schätzungsweise 1700 bis 1900 °K sowohl mit abfallender Verdampfungsgeschwindigkeit der Alkalien (vor allem K) aus der Probe und konstanter Ionisatortemperatur als auch mit konstanter Verdampfungsgeschwindigkeit und ansteigender Ionisatortemperatur ein Abbau des Bedeckungsgrades einhergeht, der zu einem drastischen Anstieg des Na^+/K^+ -Verhältnisses führt. Ein solches Verhalten, das auch schon von

³¹ In einer früheren Arbeit^{6, 9} wurde die totale Ionenausbeute für Cs irrtümlich mit 30% angegeben. Die Nachprüfung hat gezeigt, daß bei diesen Versuchen eine Lösung verwendet worden war, deren Konzentration durch eine Cäsium-Verunreinigung gegenüber dem Nennwert stark erhöht war.

POPP und WALCHER³² sowie von KAMINSKY³³ im anderen Zusammenhang gefunden wurde, ist nicht durch eine fraktionierte Verdampfung von K und Na aus der Probe, sondern vielmehr dadurch zu erklären, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit für Na unter den Bedingungen einer solchen Festkörperanalyse erst innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls den durch Gl. (1) gegebenen theoretischen und damit reproduzierbaren hohen Wert annimmt. Jedenfalls steht aber keine dieser Beobachtungen im Widerspruch zu den in Abschnitt II a entwickelten Vorstellungen über die Oberflächen-Ionisierung von Alkalien.

Wenn daher die technologischen Probleme gelöst werden können, die bei der Konstruktion einer Oberflächenionenquelle mit geschlossenem Gehäuse für höhere Verdampfer- und Ionisatortemperatur und mit besserer thermischer Entkopplung von Ionisator und Verdampfer auftreten, besteht die Aussicht, daß man auch Alkalianalysen komplizierterer Festkörper nach der massenspektrometrischen Verdampfungsanalyse mit ähnlich guter Empfindlichkeit und Genauigkeit wie bei unseren Cäsium-Messungen wird

durchführen können. Das soll in weiteren Experimenten genauer untersucht werden.

A n m. b. d. K o r r.: Inzwischen wurden nach dem hier beschriebenen Verfahren Spuren von ⁴⁰K gemessen, die aus Eisenmeteoriten abgetrennt worden waren und die praktisch vollständig durch Kernwandlungen infolge der Einwirkung der kosmischen Strahlung aus dem Meteoritenmaterial (Eisen) entstanden sind³⁴. Die in die Ionenquelle übertragenen ⁴⁰K-Mengen lagen in der Größenordnung 10⁻¹⁰ g ⁴⁰K/g Fe. Die Konzentration des kosmisch produzierten K im Eisen des Meteoriten war zu gering, als daß es durch direktes Erhitzen des Eisens im Verdampfer der Ionenquelle hätte bestimmt werden können. Es war daher eine Vorabtrennung des K notwendig, die aber nicht quantitativ war und deren Ausbeute noch nicht bestimmt worden ist. Deshalb können aus den bisherigen Messungen nur Minimalwerte für die Konzentrationen des kosmisch produzierten ⁴⁰K in verschiedenen Meteoriten angegeben werden. Über das Verfahren der Vorabtrennung wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet³⁵.

³² G. POPP u. W. WALCHER, Ann. Phys., Lpz. (6) **20**, 294 [1957].

³³ M. KAMINSKY, Joint Conference on Mass Spectrometry, London, September 1958.

³⁴ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **14 a**, 194 [1959].

³⁵ H. VOSHAGE, Z. Naturforschg., erscheint demnächst.

Dissoziationsvorgänge bei Benzol und Benzolderivaten in der Glimmentladung

(Beobachtungen an den Spektren der Muttermoleküle und Radikale)

Von H. SCHÜLER und M. STOCKBURGER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **14 a**, 229—239 [1959]; eingegangen am 3. September 1958)

Es werden zunächst die Eigenschaften einer Glimmentladung beschrieben, die mit einem strömenden Dampf organischer Moleküle und einem nicht-strömenden Trägergas betrieben wird. Mit einer solchen Anordnung sind die Emissionsspektren im Bereich von 8000—2000 Å untersucht worden, die in einer Entladung mit Benzol bzw. Toluol, Chlorbenzol, Diphenylmethan und Dibenzyl auftreten. Und zwar handelt es sich in erster Linie um die Messung der Abhängigkeit der Intensität von der Entladungsstromstärke. Die Intensitätsmengen sind mit Hilfe eines Photo-Multipliers durchgeführt worden. Die Spektren der Muttermoleküle (Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand) zeigen alle den gleichen Kurvenverlauf (Typ I b), der auf einen strahlunglosen Verlust (intramolekular) im angeregten Zustand hinweist. Dieser kann als Prädissociation gedeutet werden. Bei den Spektren der Radikale ergeben sich andere charakteristische Kurventypen. Sie lassen Schlüsse zu auf die Prozesse, die zur Bildung und Anregung von Radikalen in der Glimmentladung führen. Es wird auf die Möglichkeit der Bildung neuer stabiler Substanzen durch intramolekulare Prozesse hingewiesen.

Experimenteller Teil

Die Frage, ob die Glimmentladung ein geeignetes Hilfsmittel zur Untersuchung vielatomiger organischer Moleküle ist, kann im Hinblick auf die bereits vorliegenden Ergebnisse positiv beantwortet werden^{1—4}.

Für solche Untersuchungen kommen jedoch die üblichen Entladungsrohren nicht in Frage. Es wurde daher im Laufe der Arbeiten eine Anordnung ent-

¹ H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta **4**, 85 [1950].

² H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Spectrochim. Acta **6**, 288 [1954].

³ H. SCHÜLER, Jahrbuch der Max-Planck-Ges., Göttingen 1954.

⁴ H. SCHÜLER u. E. LUTZ, Spectrochim. Acta **10**, 61 [1957].