

some material is mixed up with the sample to be analysed, in the second place by material from the heated side filament, being condensed on the other one.

The degree of contamination has been investigated by dipping one of the side filaments into a solution of LiNO_3 with 5.37% $^6\text{Li}/^7\text{Li}$, the other one into 7.50%. The separation factor measured was 1.416 instead of 1.429. From this follows the contamination factor to be about 1%.

For separation factors between 0.90 and 1.10 the error due to contamination is much smaller than the error caused by the mass spectrometer method itself.

The influence of variations in concentration of sample has been investigated, by dipping the two side filaments into a solution of normal concentration and into a solution 10 times diluted, and the influence of variations in quantity by applying to the filaments a quantity of $1\text{ }\mu\text{g}$ and $5\text{ }\mu\text{g}$ respectively. In both experiments no measurable effect was found.

The method described has two advantages: in the first place the accuracy is increased, as both sample and standard are ionized by the same filament, so that the geometry of the source and filament carrier is unimportant, provided the voltages on the electrodes are unchanged. In the second place the time required for one complete analysis is reduced, as in each two analyses one evacuating process is eliminated.

My thanks are due to Mr. J. A. M. SPITTELER for carrying out the mass spectrometric measurements.

This work is part of the research programme of the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (Foundation for Fundamental Research) and has been made possible by financial support from the Z. W. O. (Netherlands Organisation for Pure Scientific Research).

Das Auftreten vielatomiger Kohlenstoffmoleküle im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden

Von E. DÖRNENBURG und H. HINTENBERGER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 14 a, 765—767 [1959]; eingegangen am 15. Juli 1959)

Schon vor längerer Zeit haben MATTAUCH und EWALD festgestellt, daß bei Verwendung eines Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden zur Ionenerzeugung in einem Massenspektrographen die Linien komplexer Kohlenstoffmolekül-Ionen auftreten¹. Es sind Linien von komplexen Ionen bis zu C_{15}^+ beobachtet worden. Mehr als 10 Jahre später haben sowohl INGRAM und CHUPKA² als auch HONIG³ Kohlenstoff im Vakuum erhitzt und die entstehenden Dämpfe massenspektrometrisch analysiert. Es konnten dabei Ionen von Komplexen aus 2, 3, 4 und auch 5 Kohlenstoff-Atomen, und mit negativen Ladungen sogar bis zu 8 Kohlenstoff-Atomen, nachgewiesen werden. Auf der Suche nach einem geeigneten Elektrodenmaterial zur Ionenerzeugung bei der Durchführung von massenspektrographischen Festkörperanalysen haben wir in letzter Zeit Graphit-Elektroden für den Hochfrequenzfunken verwendet und sind dabei erneut auf die schon früher beobachteten komplexen Kohlenstoff-Ionen gestoßen^{**}. Wir haben daraufhin diese Erscheinung zum Gegenstand einer eigenen Untersuchung gemacht.

* Diese Arbeit enthält Teilergebnisse der Dissertation von E. DÖRNENBURG (Johannes Gutenberg-Universität Mainz 1959).

¹ O. HAHN, F. STRASSMANN, J. MATTAUCH u. H. EWALD, Naturwiss. 30, 541 [1942]; J. MATTAUCH, H. EWALD, O. HAHN u. F. STRASSMANN, Z. Phys. 120, 598 [1943].

² W. A. CHUPKA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. 21, 371 [1953]; 21, 1313 [1953]; 22, 1472 [1954]; J. Phys. Chem. 59, 100 [1955].

³ R. E. HONIG, Phys. Rev. 91, 465 [1953]; J. Chem. Phys. 22, 126 [1954].

^{**} Mittlerweile wurden auch von anderen Autoren^{4, 5} komplexe Kohlenstoff-Ionen im Massenspektrum bei Verwendung von Graphitelektroden im Hochfrequenzfunken beobachtet. SASAKI⁵ hat neuerdings solche Ionen bis zu $n=11$ auf seinen Massenspektren nachweisen können.

⁴ R. D. CRAIG, G. A. ERROG u. J. D. WALDRON, Joint Conference on Mass Spectrometry, London, Sept. 1958 (Pergamon Press, in Druck — Editor J. D. WALDRON).

⁵ N. SASAKI, Mass Spectroscopy (Japan) Nr. 12, März 1959, S. 69.

* Abb. 1 bis 5 auf Tafel S. 766 a.

A. Der Apparat

Zu diesem Zweck wurde ein doppelfokussierender Apparat vom MATTAUCH-HERZOGschen Typ benutzt, in dem die Ionen durch einen Hochfrequenzfunken zwischen zwei Elektroden aus Reaktorgraphit erzeugt wurden. Das Gerät war so eingerichtet, daß der Ionennachweis sowohl photographisch als auch elektrometrisch erfolgen konnte. Zum elektrometrischen Nachweis wurde die Photoplatte (s. Abb. 1 *) durch ein Spaltsystem ersetzt, das drei verschiedenen Ionenbündeln den Durchtritt zu drei getrennten Auffängern gestattete. Um bei photographischen Aufnahmen einen Anhaltspunkt für die registrierten Ladungsmengen zu haben, wurde ein Teil des Strahls vor dem Eintritt in das Magnetfeld aufgefangen und die hier während der Exposition auffallende Ladungsmenge gemessen.

B. Das Massenspektrum

Abb. 2 zeigt das photographisch aufgenommene Massenspektrum des im Hochfrequenzfunken verdampften und ionisierten Graphits. Durch diese Aufnahmen, bei denen die Expositionszeit von 43 sec bis zu 25 min stufenweise gesteigert wurde, wird ein Massenbereich von der Massenzahl 36 bis zur Massenzahl 360 überstrichen. Neben einer Reihe von Kohlenwasserstoff-Linien aus dem Restgas sind mit überwiegender Intensität die Linien von den Kohlenstoffmolekül-Ionen C_3^+ , C_4^+ , C_5^+ usw. bis zu C_{28}^+ zu erkennen.



1) Abspaltung von 3 Kohlenstoff-Atomen

Scheinbare Masse	Zerfallsprozeß	Bemerkung
58,8	$C_{10} \rightarrow C_7$	
69,8	$C_{11} \rightarrow C_8$	
81,0	$C_{12} \rightarrow C_9$	
92,3	$C_{13} \rightarrow C_{10}$	
103,7	$C_{14} \rightarrow C_{11}$	
115,2	$C_{15} \rightarrow C_{12}$	
126,7	$C_{16} \rightarrow C_{13}$	
138,3	$C_{17} \rightarrow C_{14}$	
150,0	$C_{18} \rightarrow C_{15}$	
161,6	$C_{19} \rightarrow C_{16}$	
196,9	$C_{22} \rightarrow C_{19}$	

2) Abspaltung von 5 Kohlenstoff-Atomen

Scheinbare Masse	Zerfallsprozeß	Bemerkung
80,0	$C_{15}^+ \rightarrow C_{10}^+$	
123,8	$C_{19}^+ \rightarrow C_{14}^+$	

3) Abspaltung von 9 Kohlenstoff-Atomen

Scheinbare Masse	Zerfallsprozeß	Bemerkung
21,4	$C_{14}^+ \rightarrow C_5^+$	unsicher
14,77	$C_{13}^+ \rightarrow C_4^+$	unsicher

4) Abspaltung von 11 Kohlenstoff-Atomen

Scheinbare Masse	Zerfallsprozeß	Bemerkung
7,7	$C_{14}^+ \rightarrow C_3^+$	unsicher

Tab. 1. Zuordnung der Banden.

Außer den scharfen Linien sind im Massenspektrum noch eine Reihe von breiten diffusen Linien zu beobachten, die von Ionen herrühren, die auf ihrem Flug zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld einen Zerfall erlitten haben. Abb. 3 zeigt Beispiele von solchen „Banden“, bei den scheinbaren Massen 69,8; 80,0; 81,0; 103,7; 115,2; 123,8; 126,7; 150,0 und 161,6, die eindeutig den in der Abb. angegebenen Zerfallsprozessen zugeordnet werden können. In Tab. 1 sind alle bisher von uns festgestellten Zerfallsprozesse zusammengestellt.

Um Klarheit darüber zu erlangen, ob diese Zerfallsprozesse spontan erfolgen oder durch Zusammenstöße mit Restgasatomen hervorgerufen werden, wurde in dem

Zwischenteil zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld des Massenspektrographen die Pumpe gedrosselt und über ein Nadelventil Luft eingelassen. Dadurch konnte der Druck, der normalerweise im ganzen Massenspektrographen etwa $1 \cdot 10^{-6}$ Torr betrug, zwischen den Feldern stufenweise bis zu $3 \cdot 10^{-5}$ Torr erhöht werden, ohne daß sich in der Ionenquelle und in der Magnetkammer, die durch eigene Pumpen evakuiert wurden, eine wesentliche Druckveränderung ergab. Wie durch den Vergleich der beiden Aufnahmen in Abb. 3, von denen die untere bei zehnmal größerem Druck zwischen den Feldern gemacht wurde als die obere, zu entnehmen ist, werden die Intensitäten der „Banden“ durch den Druck kaum beeinflusst*. Wir schließen daraus, daß die Zerfälle zumindest zum größten Teil spontan erfolgen. Die Lebensdauer der Ionen, deren Zerfallsbruchstücke in den Banden beobachtet werden können, liegt in der Größenordnung ihrer Laufzeit zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld des Massenspektrographen, die größenordnungsmäßig 10^{-6} sec beträgt. Auf die Frage der Stabilität dieser Ionen soll ausführlicher in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Abb. 4 zeigt den Logarithmus der Intensität, mit der die Kohlenstoff-Komplexe im Massenspektrum auftreten, als Funktion der Anzahl n der Atome im Molekülkomplex. Bis zum C_{19}^+ -Ion wurde elektrometrisch gemessen, die Häufigkeiten der schwereren Ionen wurden aus der Schwärzung der photographischen Platte abgeschätzt. Bei dieser Abschätzung leistete die bekannte ^{13}C -Isotopenhäufigkeit im Molekül wertvolle Dienste.

Wenn man zunächst von Feinheiten absieht, nimmt die Intensität dieser Kohlenstoff-Komplexe mit zunehmender Masse rasch ab. Über diese allgemeine Tendenz hinaus ist jedoch festzustellen, daß im Massenbereich bis zu C_9 die Ionen mit ungerader Kohlenstoff-Atomzahl gegenüber den Ionen mit gerader Atomzahl bevorzugt erscheinen. Angefangen von 10 Kohlenstoff-Atomen macht sich eine andere Gesetzmäßigkeit bemerkbar. Mit einer Periode von 4 Kohlenstoff-Atomen treten jeweils zwei intensive Linien auf, die von den Ionen mit 10 und 11, 14 und 15, 18 und 19 usw. Kohlenstoff-Atomen herrühren, auf die jeweils zwei schwächer werdende Linien aus 12 und 13, 16 und 17 usw. C-Atomen folgen.

Es wurden auch doppelt geladene Molekülkomplex-Ionen C_n^{++} beobachtet (s. Tab. 2). Offenbar treten bei den Komplexen bis zu C_{21} doppelt geladene Ionen in genügender Intensität auf, um die Photoplatte zu schwärzen. Bei den geraden n werden diese Linien aber durch die einfach geladenen $C_{n/2}$ -Ionen überdeckt**, während bei ungeradem n die Linien der doppelt geladenen ungestört beobachtet werden können.

C. Deutung des Spektrums

Die Existenz der Häufigkeitsperioden läßt annehmen, daß Ionen, die sich jeweils um 4 Kohlenstoff-Atome un-

* Bei den leichteren Massen scheint eine kleine Zunahme der Intensität der Banden mit ansteigendem Druck zu erfolgen, die jedoch höchstens durch einen kleinen zusätzlichen Anteil von stoßinduzierten Bruchstücken erklärt werden kann.

** Bei genügender Intensität können unter Umständen mit Hilfe des Kohlenstoffisotops ^{13}C auch doppelt geladene Molekülionen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoff-Atomen nachgewiesen werden (s. Tab. 2, C_4^{++}).

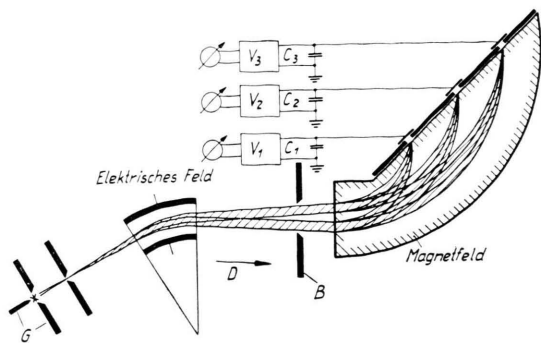


Abb. 1.

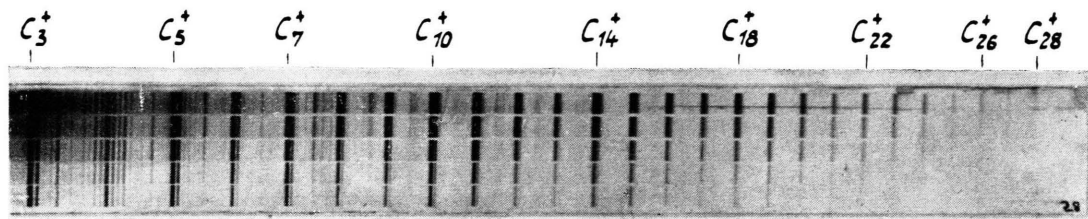


Abb. 2.

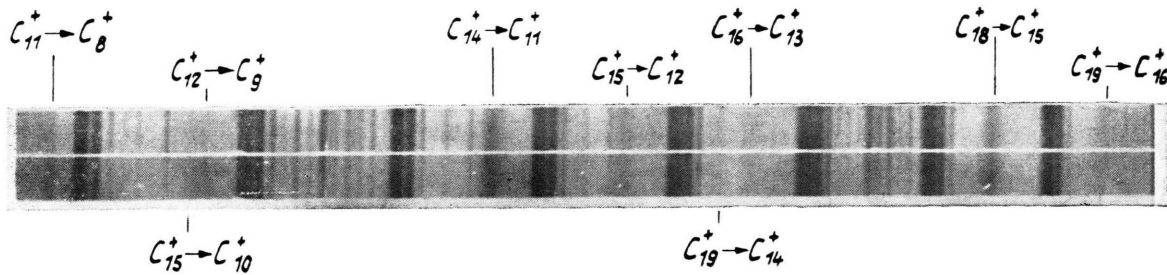


Abb. 3.

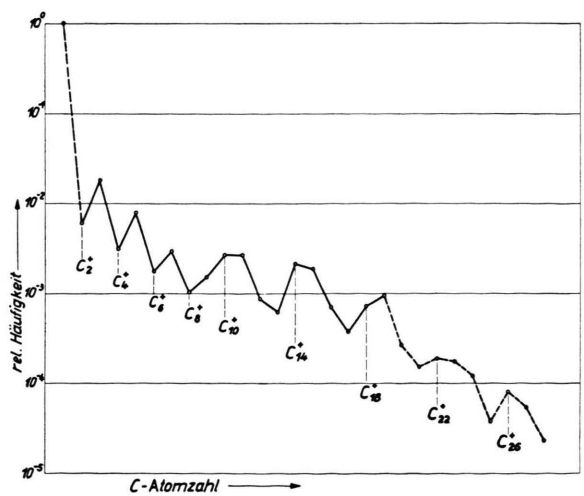


Abb. 4.

Strukturen	
bevorzugt	unwahrscheinlich

Abb. 5.

Scheinbare Masse	Ion	Bemerkung
6; 6,5	C ⁺⁺	
4; 4,33	C ⁺⁺⁺	
18; 18,5	C ₃ ⁺⁺	
(24); 24,5	C ₄ ⁺⁺	
52; 52,5	C ₉ ⁺⁺	
66; 66,5	C ₁₁ ⁺⁺	
78; 78,5	C ₁₃ ⁺⁺	
90; 90,5	C ₁₅ ⁺⁺	
30	C ₅ ⁺⁺	unsicher
40	C ₇ ⁺⁺	unsicher
102	C ₁₇ ⁺⁺	unsicher
114	C ₁₉ ⁺⁺	unsicher
126	C ₂₁ ⁺⁺	unsicher

Tab. 2. Mehrfach geladene Ionen.

terscheiden, analoge Strukturen aufweisen. Es liegt der Versuch nahe, die beobachteten Gesetzmäßigkeiten im

Spektrum an Hand der Gitterstruktur des Graphits zu deuten. Bekanntlich liegt der Graphit als Schichtgitter vor, in dem sich jede Schicht aus Ringsystemen von 6 Kohlenstoff-Atomen zusammensetzt. Man könnte denken, daß dieses Gitter im Funken abgebaut wird und man würde gerade dann eine Wiederholung der Eigenschaften im Rhythmus einer 4 C-Periode erhalten, wenn man annimmt, daß kettenförmig aneinanderhängende Kohlenstoff-Ringe abgelöst werden. Die Bevorzugung von Strukturen, wie sie auf der linken Seite der Abb. 5 gezeigt werden, würde zu einer Periode mit 4 C-Atomen führen. Ringsysteme, wie sie auf der rechten Seite gezeigt werden, sollten dann offenbar weniger häufig auftreten.

Dem Bundesministerium für Atomenergie und Wasserwirtschaft möchten wir für die Bereitstellung von Mitteln zu dieser Arbeit bestens danken.

BESPRECHUNGEN

Principles and Applications of Random Noise Theory. Von JULIUS S. BENDAT. John Wiley & Sons, Inc., Publishers, New York 1958. XXI, 431 S. mit mehreren Abb. Preis geb. \$ 11,—.

Dieses Buch diskutiert die Prinzipien und Anwendungen der Theorie der zufälligen Störungen (*random noise*), welche in der statistischen Kommunikationstheorie, in der Systemanalyse, der automatischen Kontrolle, der Meteorologie, der Aeronautik, der Radartechnik, der Produktionskontrolle usw. wichtig sind. Die nötige Mathematik wird an Ort und Stelle entwickelt. Kapitel 1 bringt eine Übersicht über das Wesen der Zufallsprozesse der technischen Systeme und der Korrelationsfunktion. In Kapitel 2 werden die Leistungsspektren und ihre Beziehungen erklärt. Das 3. Kapitel bringt eine kurze Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung und ihre Anwendung zur Analyse zufälliger Prozesse. Das 4. Kapitel beschäftigt sich mit der optimalen linearen Voraussage und der optimalen Filterung, d. h. solcher Schaltungen, nach deren Durchlaufen für das gewünschte Signal die quadratischen Fehlerabweichungen am kleinsten sind. Das 5. Kapitel behandelt die Anwendung der gedämpften Exponential-Cosinus-Autokorrelationsfunktion, die für viele Störungsprozesse gilt, auf viele praktische Fälle (Thermisches Rauschen, Brownsche Bewegung, Shot-Effekt, atmosphärische Störungen, Radar usw.). Das 6. Kapitel befaßt sich mit der Angabe einfacher Schaltungen von Analog-Rechenvorrichtungen, die geeignet sind, mittlere quadratische Ensemble-Fehler zu messen, wenn die störenden Zufallsfunktionen gedämpfte Exponential-Cosinus-Autokorrelationsfunktionen haben. Das 7. Kapitel behandelt die statistischen Fehler bei Messungen der Autokorrelation. Das 8. Kapitel befaßt sich mit den Enveloppen, die man mit schmalbandigen Detektoren erhält, wenn z. B. zwei

gewünschte „*normal random noise*“-Signale durch äußere statistische Störungen beeinflusst sind, und mit der Korrelation dieser Enveloppen. Im 9. Kapitel werden optimale zeitveränderliche Filter (mit zeitvariablen Elementen) diskutiert und im letzten 10. Kapitel das Problem der Nulldurchgänge einer Sinuswelle mit Störsignalen.

Ein besonderer Wert liegt wohl darin, daß es eine Menge zerstreuter und bisher nicht veröffentlichter Literatur zusammenfaßt. Eingehende Literaturhinweise sind am Ende jedes Kapitels und zusammengestellt am Schluß des Buches gegeben.

Der Verfasser hat bei der Abfassung besonders an die Bedürfnisse des Studenten und des Forschers in Physik und Technik gedacht. Es ist ihm dies wohl gelungen, und das Buch kann jedem, der sich für eine gründliche Diskussion der „Random Noise“-Probleme interessiert, nur empfohlen werden.

W. O. SCHUMANN, München.

Structure Reports, Supplementary Volume and Cumulative Index for 1940—1950. Vol. 14. Von A. J. C. WILSON, N. C. BAENZIGER and C. S. BARRETT (Metals), J. M. BIJOVOET and J. WYART (Inorganic Compounds), J. MONTEATH ROBERTSON (Organic Compounds). Verlag N. V. A. Oosthoek's Uitgevers MIJ, Utrecht. VIII, 215 S.; Preis geb. hfl 35,—.

Der vorliegende Registerband für die Jahre 1940 bis 1950 ist für den Leser der Structure Reports recht nützlich. Er enthält neben einigen Nachträgen, Druckfehlerlisten und einem Autorenregister zusammenfassende Register für metallische Phasen und für nichtmetallische Verbindungen, die erlauben, vom Chemismus zur Struktur zu gelangen. Der umgekehrte Weg von der Struktur zum Chemismus, der noch in den Strukturberichten in Gestalt der Typenlisten bearbeitet wurde, bleibt hier außer Betracht. Die Herausgeber setzen damit ihr Ver-