

Die Proportionalität zu  $V^{1/3}$  ist natürlich schwieriger nachzuweisen, weil das Molvolumen sich in dem der Messung zugänglichen Temperaturgebiet nur um 2% ändert. Die Übereinstimmung wird selbst dann nicht wesentlich schlechter, wenn wir den Proportionalitätsfaktor um eine ganze Potenz von  $V$  ändern.

Als besonders interessante Größe dürfte sich, wenn die Messungen auf andere Substanzen ausgedehnt werden, das Verhältnis der Konstanten erweisen. Vermutlich lassen sich hier Zusammenhänge mit der Molekülstruktur feststellen etwa derart, daß in

homologen Reihen das Verhältnis dieser Konstanten ähnlich alterniert wie die Klärpunktstemperatur.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg durchgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. Th. SCHMIDT, ich für sein Entgegenkommen und für die freundliche Überlassung von Hilfsmitteln danke. Herrn Prof. Dr. W. MAIER danke ich für die großzügige Förderung der Arbeit und für sein reges Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

## Massenspektrometrische Untersuchungen über Ionen-Molekülreaktionen und über die Assoziation des Wassers mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle

Von H. D. BECKEY

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
(Z. Naturforschg. 15 a, 822—827 [1960]; eingegangen am 30. Juni 1960)

Eine Feldemissions-Ionenquelle für massenspektrometrische Untersuchungen wurde entwickelt, die eine verbesserte Ionoptik besitzt und die auch für Tieftemperatur-Experimente benutzt werden kann. Die Abhängigkeit einiger Ionen-Molekülreaktionen von der Feldstärke an der Emissionsspitze wurde untersucht.

Ferner wurden Versuche über die Assoziation des Wassers durchgeführt. Bei  $-195^{\circ}\text{C}$  wurden Polymere bis zum  $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10}$  gefunden.

Die Feldionisierung des auf der Emissionsspitze kondensierten Wassers bei einer Feldstärke von etwa  $10^7 \text{ V/cm}$  wurde vom elektrochemischen Standpunkt aus betrachtet. Sie kann entsprechend der Theorie von ONSAGER als „Dissoziations-Feldeffekt“ interpretiert werden.

### A. Eine verbesserte Feldemissions-Ionenquelle

In einer früheren Veröffentlichung war eine Feldemissions-Ionenquelle für massenspektrometrische Untersuchungen beschrieben worden<sup>1</sup>, bei der das an einer Wolframspitze entstehende, stark divergierende Ionenbündel durch ein elektrostatisches Linsensystem auf den Eintrittsspalt eines Massenspektrometers fokussiert wird.

Schon vorher hatten INGHRAM und GOMER<sup>2</sup> auf die Vorzüge einer fokussierenden Anordnung wegen der damit verbundenen Intensitätserhöhung des auf den Ionendetektor gelangenden Stromes hingewiesen. Im Laufe unserer Untersuchungen stellte es sich heraus, daß eine gute Fokussierung nicht nur im Sinne einer erhöhten Nachweisempfindlichkeit, sondern auch einer Herabsetzung der Ionenstromschwankungen günstig ist. BECKEY und SCHÜTTE<sup>3</sup> stellten fest, daß die Schwankungen des Kollektorstromes umgekehrt proportional zur Wurzel der Spitzenfläche sind, deren Emission vom Kollektor erfaßt wird.

Die Schwankungen des Ionenstromes können u. a. auf Veränderungen in den Emissionsbedingungen von Mikrobereichen der Spalte infolge chemischen Abbaus zurückgeführt werden. Dieser erfolgt auf Grund chemischer Reaktionen zwischen den in der Ionenquelle zu untersuchenden oder im Untergrund vorhandenen Molekülen und der Wolframoberfläche, wobei negative Ionen offenbar eine wichtige Rolle spielen. MÜLLER und MULSON<sup>4</sup> konnten den Abbau der Wolframoberfläche durch Spuren von Wasser im Feldionenmikroskop direkt beobachten und wiesen nach, daß bei Kühlung der Spalte mit flüssigem Wasserstoff der chemische Abbau der Spalte verhindert wird.

Zur Herabsetzung der Ionenstromschwankungen mußte also einerseits die Ionoptik so verbessert

<sup>1</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. 14 a, 712 [1959].

<sup>2</sup> M. G. INGHRAM u. R. GOMER, Z. Naturforschg. 10 a, 863 [1955].

<sup>3</sup> H. D. BECKEY u. D. SCHÜTTE, Z. Instrumentenkde., in Vorbereitung.

<sup>4</sup> E. W. MÜLLER u. J. F. MULSON, Bericht auf dem 6. Feldemissionssymposium, Washington 1959.



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.

werden, daß ein größerer Bruchteil der an der Spitze entstehenden Ionen den Kollektor erreicht, und andererseits mußte die Spitze auf eine möglichst tiefe Temperatur gebracht werden, um den chemischen Abbau zu vermindern.

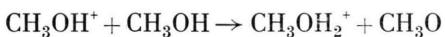
Beide Gesichtspunkte wurden in der neuen Feldemissions-Ionenquelle berücksichtigt<sup>3</sup>, die sich konstruktiv erheblich von der vorher beschriebenen<sup>1</sup> unterscheidet, der jedoch die gleichen physikalischen Prinzipien zugrunde liegen.

Die verbesserte Ionenoptik besteht aus einer Kombination eines Rohrlinsensystems und eines Schlitzlinsensystems. Hierdurch wurde die Transmission des Massenspektrometers (von der Emissionsspitze bis zum Kollektor) von  $10^{-4}$  auf  $10^{-3}$  erhöht. Neuerdings wird zur weiteren Erhöhung der Transmission zwischen der Rohrlinse und der Schlitzlinse ein elektrisches Quadrupol-System eingeschaltet. Bei den unten beschriebenen Versuchen war dieses System jedoch noch nicht benutzt worden.

Der Rohrabsatz, der die Zuführungen zur Emissions spitze aufnimmt, konnte mit flüssigem Stickstoff oder einem anderen Kältemittel gefüllt werden, so daß die Spitze und die sie umgebende zylindrische Beschleunigungselektrode auf tiefe Temperaturen gebracht werden konnten. Versuche mit flüssigem Wasserstoff werden vorbereitet. Bei den Tieftemperaturexperimenten wurden die zu untersuchenden Gase als Molekularstrahl auf die Spitze geschossen.

## B. Abhängigkeit einiger Ionen-Molekülreaktionen von der Feldstärke

Das Feldemissions-Massenspektrum des Methanols wurde aufgenommen. Außer dem Mutterion  $\text{CH}_3\text{OH}^+$  (Masse 32) wurde das Ion  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  (Masse 33) in beträchtlicher Intensität nachgewiesen. Die Bildung dieses Ions wird auf die Reaktion



zurückgeführt. Der Peak der Masse 33 ist ebenso scharf wie derjenige der Masse 32, die Massendifferenz beträgt genau eine Masseneinheit. Dies bedeutet, daß der Entstehungsort der Ionen scharf lokalisiert ist (innerhalb weniger Å) und daß die oben genannte Reaktion an der Oberfläche der auf der Wolframspitze gebildeten kondensierten Methanol schicht<sup>1</sup> abläuft. Das Verhältnis  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+/\text{CH}_3\text{OH}^+$  nimmt mit steigendem Felde stark ab (Abb. 1). Bei Variation der Spannung zwischen Spitze und Gegen elektrode von 5,9 bis 12 kV wird dieses Verhältnis um fast den Faktor 200 kleiner.

Die Abnahme der Methanol-Ionen-Molekülreaktion mit steigender Feldstärke kann darauf zurück-

geführt werden, daß die in Richtung der Spitze fliegenden Methanolmoleküle schon kurz vor Erreichen der auf der Spitze kondensierten Methanol schicht

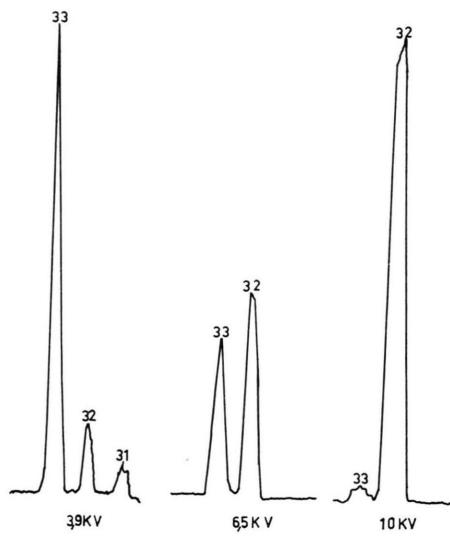


Abb. 1. Feldemissions-Massenspektrum des Methanols bei drei verschiedenen Spitzenspannungen.

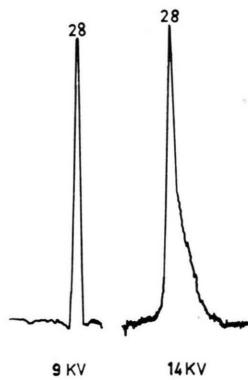


Abb. 2. Verbreiterung des  $\text{N}_2$ -Peaks bei hohen Spannungen.

feldionisiert werden, so daß sich die Methanolionen von der Spitze entfernen, ohne mit der Methanol schicht in Berührung gekommen zu sein. Die Feldstärken waren bei diesen Versuchen nicht so hoch, daß eine Verbreiterung des  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ -Peaks infolge der Feldionisation im freien Gasraum vor der Spitze erkennbar war.

Grundsätzlich tritt diese Peak-Verbreiterung bei weiterer Erhöhung der Feldstärke auf, da der Entstehungsort der Ionen vor der Spitze nicht scharf lokalisiert ist, wie INGHRAM und GOMER<sup>2</sup> nachwiesen. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Peak-Verbreiterung bei sehr hohen Feldstärken im

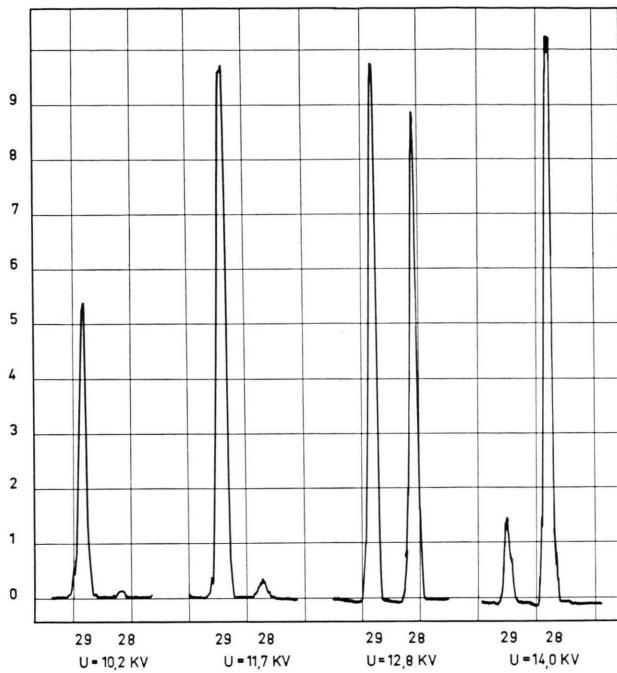


Abb. 3. Intensität der  $\text{N}_2\text{H}^+$ - und  $\text{N}_2^+$ -Ionen als Funktion der Spannung.

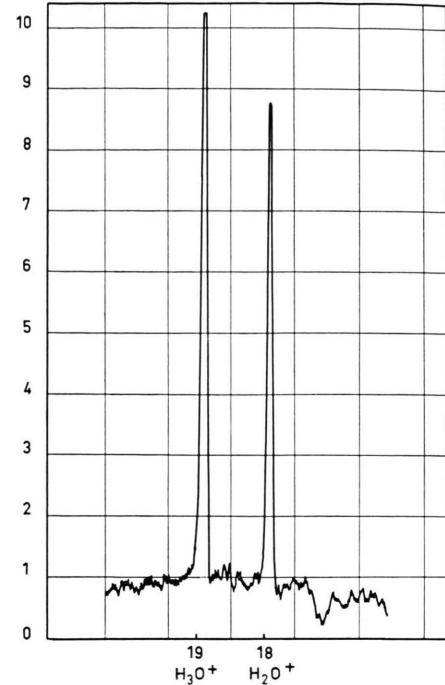
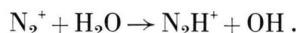


Abb. 4. Feldemissions-Massenspektrum des Wassers bei großem Überschuß von Aceton.

Feldemissions-Massenspektrum des Stickstoffs nachgewiesen (Abb. 2).

Das Massenspektrum des Stickstoffs mit Zusatz kleiner Wassermengen wurde ebenfalls untersucht. Außer  $\text{N}_2^+$ -Ionen wurden  $\text{N}_2\text{H}^+$ -Ionen gefunden, die durch eine Ionen-Molekülreaktion zwischen  $\text{N}_2^+$ -Ionen und der auf der Spitze befindlichen kondensierten Wasserschicht entstehen:



Auch bei dieser Reaktion nimmt die Konzentration der Hydrid-Ionen mit zunehmender Feldstärke stark ab (Abb. 3).

Einige weitere Versuche galten der Bestimmung des  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}^+$ -Verhältnisses im Feldemissions-Massenspektrum. Da die Wolframspitze bei der Feldionisierung des Wassers sehr rasch abgestumpft wird, war bei den meisten Versuchen auch bei Anlegen höherer Spannungen die Feldstärke an der Spitze relativ niedrig. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$  bzw. die in Abschnitt C. beschriebene Reaktion für die Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  praktisch quantitativ, so daß im Massenspektrum außer den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen nur äußerst geringe Spuren von  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen nachweisbar sind.

Fügt man einem kleinen Wasserpartialdruck in der Feldemissions-Ionenquelle einen großen Überschuß von Aceton hinzu, so wird statt der kondensierten Wasserschicht auf der Spitze eine kondensierte Acetonschicht gebildet.

In diesem Falle fehlen die in Abschnitt C. geschilderten Voraussetzungen für die quantitative Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, so daß man im Feldemissions-Massenspektrum dieser Mischung neben den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen – im Gegensatz zum Massenspektrum des reinen Wassers – auch  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen in vergleichbarer Konzentration nachweisen kann (Abb. 4).

### C. Untersuchungen über die Assoziation des Wassers

Die Assoziation des Wassers wurde zunächst bei Zimmertemperatur untersucht und hierbei Assoziate von maximal einem Proton und vier Wassermolekülen,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , gefunden<sup>1</sup>. Mit steigender Feldstärke nimmt die Konzentration der polymeren Wasserionen relativ zu den monomeren Wasserionen stark ab. Als einer der Gründe hierfür wurde angegeben, daß bei wachsender Orientierung der Moleküle parallel zueinander die Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen aufgebrochen werden.

Als weiterer Grund kommt hinzu, daß die auf der Spitze befindlichen Wassermoleküle mit einer erhöhten kinetischen Energie auf die Oberfläche auftreffen, was zu einer lokalen Erwärmung der kondensierten Schicht und damit zu einer Verminderung der Assoziation führen kann.

Eine weitere Verminderung der Assoziation tritt ein, wenn die Feldstärke so groß gemacht wird, daß nur noch eine monomolekulare Schicht die Spitze bedeckt. In diesem Falle können keine räumlich gebauten Assoziate mehr gebildet werden. Auch die Zahl der kleineren Assoziate wird wegen der Adsorptionsenergie der Wasser-Monoschicht – die um die elektrostatische Feldbindungsenergie<sup>5</sup> vermehrt ist – vermindert. Je größer die Adsorptionskräfte im Vergleich zu den zwischen den Wassermolekülen herrschenden Kräften sind, desto kleiner wird die Zahl der Wassermoleküle, die zusammen mit einem  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion aus der Oberfläche herausgerissen werden können.

Nach den Versuchen bei Zimmertemperatur wurden Untersuchungen über die Assoziation des Wassers bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Spitze und die sie umgebende zylindrische Elektrode wurden auf  $-195^\circ\text{C}$  abgekühlt.

Nach Untersuchungen von WICKE, EIGEN und ACKERMANN<sup>6</sup> umgibt sich das Proton im Wasser mit einer inneren und einer äußeren Hydrathülle. In der äußeren Hydrathülle sind weitere Wassermoleküle an den  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplex (innere Hydrathülle) gebunden; die Bindungsenergie für die Anlagerung von Wassermolekülen außerhalb des  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplexes ist kleiner als innerhalb des Komplexes.

Obwohl die Struktur des Wassers auf der Emissionsspitze weder derjenigen des flüssigen Wassers noch der des Eises entspricht, war zu erwarten, daß bei tiefen Temperaturen höhere Wasserpolymere nachweisbar sein würden, die durch Anlagerung von Wassermolekülen an den  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplex mittels Wasserstoffbrücken entstehen können.

Bei den Tieftemperaturversuchen wurden Polymere des Wassers bis zum Decameren,  $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10}$ , gefunden. In der Tabelle ist die Intensität der polymeren Wasserionen bei  $-195^\circ\text{C}$  und einer niedrigen Feldstärke wiedergegeben. Bei höheren Feldstärken sinkt die Konzentration der höheren Assoziate rasch ab.

<sup>5</sup> M. DRECHSLER, Z. Elektrochem. 61, 48 [1957].

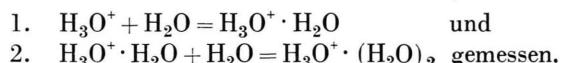
<sup>6</sup> E. WICKE, M. EIGEN u. TH. ACKERMANN, Z. physikal. Chem. N.F. 1, 340 [1954].

$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I = 6$	50	500	400	180	180	190	125	40	20

Tab. 1. Intensität  $I$  (in willkürl. Einh.) der polymeren Wasserionen  $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  als Funktion der Zahl  $n$  der assoziierten Moleküle bei  $-195^\circ\text{C}$ . (Ergebnis einer charakteristischen Einzelmessung, das die Ionenstromschwankungen bei  $n = 6$  und  $n = 7$  erkennen läßt.)

Zur Bestimmung der Assoziationsenergie für die Wasserpolymeren wurde das Glasrohr mit den Zuleitungen zur Spitze mit einem Methanol-Trockeneis-Kältebad gefüllt und die Temperatur der Spitze durch elektrisches Aufheizen zwischen  $-78^\circ\text{C}$  und etwa  $+100^\circ\text{C}$  variiert. Die Temperatur der Spitze konnte mittels eines Widerstandsthermometers gemessen werden<sup>3</sup>.

Es wurden die Assoziationsgleichgewichte



Die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind

$$K_1' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}, \quad K_2' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

oder unter der Annahme, daß die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen proportional der Konzentration der monomeren Wassermoleküle ist, d. h.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot [\text{H}_2\text{O}],$$

wobei  $c$  eine Konstante ist:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]}.$$

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung höherer Wasserassoziate als sie in Gln. (1) und (2) auftreten, ist im Temperaturbereich zwischen  $-78^\circ\text{C}$  und  $+100^\circ\text{C}$  schwierig, da in diesem Bereich die Konzentration der höheren Assoziate niedrig und nur ungenau meßbar ist. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die höheren Wasserassoziate bleibt daher späteren Messungen in Temperaturbereichen zwischen  $-195^\circ\text{C}$  und  $-78^\circ\text{C}$  vorbehalten.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergaben sich die Wärmetönungen:

$$W_1 = 4,0 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{und} \quad W_2 = 3,7 \pm 0,7 \text{ kcal/Mol}.$$

(Bei der Berechnung wurde die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönungen nicht berücksichtigt.)

Bei Variation der Feldstärke um etwa einen Faktor 1,5 konnte innerhalb der Meßgenauigkeit von

$\pm 20\%$  kein systematischer Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der Wärmetönung festgestellt werden. Ein solcher Zusammenhang besteht zweifellos, jedoch kann er nur bei größerer Meßgenauigkeit überprüft werden.

Der mittlere Fehler von  $\pm 20\%$  wird auf kurzfristige Emissionsschwankungen, langsame Änderung des Spaltenradius, Temperaturmeßfehler und kleinere Auswertungsfehler zurückgeführt. Nach weiterer Erhöhung der Transmission des Massenspektrometers und Durchführung einiger anderer apparativer Verbesserungen scheint eine genauere Bestimmung der Wärmetönungen möglich zu sein.

Der experimentell gefundene Wert für die Wärmetönung von Reaktion 1) und 2) liegt etwas unterhalb der Energie einer Wasserstoffbrückenbindung in Wasser. Bei Abwesenheit des hohen elektrischen Feldes sollten die Wärmetönungen erheblich größer sein. Der hier gefundene niedrige Wert für die Wärmetönungen kann u. a. darauf zurückgeführt werden, daß durch das elektrische Feld die energetisch günstigste Orientierung der Wassermoleküle zueinander gestört wird, was zu einer Erniedrigung der Bindungsenergie führt.

#### D. Interpretation der Feldionisierung des Wassers als Dissoziations-Feldeffekt

Der an einer Feldemissionsspitze entstehende Ionenstrom verschiedener permanenter Gase wurde von MÜLLER und BAHADUR<sup>7</sup> theoretisch berechnet und experimentell bestimmt. Beispielsweise ist bei Argon von  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Druck zur Erzeugung eines Ionenstromes von  $1 \cdot 10^{-8}$  A eine Feldstärke von etwa  $2,5 \cdot 10^8$  V/cm bei einem Spaltenradius von 1000 Å erforderlich. Bei einer Feldstärke von  $1 \cdot 10^8$  V/cm sinkt der Ionenstrom auf etwa  $10^{-16}$  A ab. Bei  $10^7$  V/cm ergibt sich eine weitere Erniedrigung der Ionisierungswahrscheinlichkeit um viele Zehnerpotenzen.

Bei den Untersuchungen über die Assoziation des Wassers wurde gefunden, daß bei einem Wasserdampfdruck in der Ionenquelle von etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  mm Hg und einer Spannung von 10 kV selbst bei sehr stumpfen Spitzen von etwa 20 000 Å Krümmungsradius noch Ionenströme von etwa  $1 \cdot 10^{-8}$  A emittiert werden. Die nach der Näherungsformel  $F = 2 U / 2,3 r \log R/r$  [V/cm] berechnete Feldstärke ( $U$  = Spannung an der Emissionsspitze,  $R$  = Abstand zwischen Spitze und Gegenelektrode = 0,2 cm,  $r_0$  = Spaltenradius) beträgt nur  $1,5 \cdot 10^7$  V/cm. Durch die

Vergrößerung des Spaltenradius von 1000 Å auf 20 000 Å wird zwar die Zahl der auf die Spitze auftreffenden Moleküle, die bei festgehaltener Spannung  $r_0$  proportional ist<sup>7</sup>, um einen Faktor 20 erhöht, und infolge des permanenten Dipolmomentes des Wassers tritt eine weitere Erhöhung der Zahl der auftreffenden Moleküle ein; jedoch ist diese Erhöhung unbedeutend im Vergleich zu der um viele Zehnerpotenzen verminderten Feldionisierungswahrscheinlichkeit, die sich z. B. beim Argon bei Herabsetzung der Feldstärke auf  $1,5 \cdot 10^7$  V/cm ergeben würde.

Die Potentialverhältnisse für das Austunneln eines Elektrons aus einem isolierten Wassermolekül mögen günstiger als bei einem Argonatom sein, jedoch hat man zur Erklärung der starken Erhöhung der Ionisierungswahrscheinlichkeit beim Wasser vor allem zu berücksichtigen, daß sich das Wasser in Form einer kondensierten Schicht auf der Emissionsspitze befindet, so daß sich die Potentialverhältnisse – besonders unter dem Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen – weitgehend ändern.

Während bei hohen Feldstärken in der Gasphase isolierte Moleküle durch Austunneln von Elektronen ohne Fragmentierung ionisiert werden, kann in der kondensierten Phase das Wasser unter Aufspaltung der Moleküle feldionisiert werden:



Auch ohne äußeres Feld erfolgt eine geringfügige Eigendissoziation des Wassers; der Dissoziationsgrad beträgt bei Zimmertemperatur etwa  $10^{-8}$ . Bei Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes wird nach ONSAGER<sup>8</sup> der Dissoziationsgrad und die Dissoziationsgeschwindigkeit vergrößert. Um die Feldionisierung des Wassers bei den relativ sehr niedrigen Feldstärken von  $1 - 2 \cdot 10^7$  V/cm als „Dissoziations-Feldeffekt“ interpretieren zu können, soll die Vergrößerung der Dissoziationsgeschwindigkeit theoretisch berechnet werden und der hieraus sich ergebende Ionenstrom mit dem gemessenen verglichen werden.

Die Zahl der auf die Spitze vom Krümmungsradius  $2 \cdot 10^{-4}$  cm bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mm pro Sekunde auftreffenden Wassermoleküle beträgt etwa  $10^{11}$ . Die Dicke der kondensierten Schicht auf der Spitze ist größer als 3 Moleküldurchmesser, da Wasserpolymeren bis zum  $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10}$  gefunden

<sup>7</sup> E. W. MÜLLER u. K. BAHADUR, Phys. Rev. **102**, 624 [1956].

<sup>8</sup> L. ONSAGER, J. Chem. Phys. **2**, 599 [1934].

wurden, deren räumliche Struktur sich über drei Schichten erstreckt; die Schichtdicke ist bei  $1,5 \cdot 10^7$  V/cm Feldstärke aus früher angegebenen Gründen<sup>1</sup> sicher nicht größer als 30 Moleküldurchmesser. Es werde eine Schichtdicke von 10 Moleküldurchmessern angenommen. Dann befinden sich in der kondensierten Schicht auf der Spitz von 20 000 Å Krümmungsradius etwa  $10^9$  Wassermoleküle. Hieraus und aus der Zahl der pro Sekunde auftreffenden Moleküle ergibt sich eine mittlere Verweilzeit in der kondensierten Schicht von etwa  $10^{-2}$  sec.

Die Zahl der die Spitze pro Sekunde verlassenden Ionen ist praktisch gleich der Zahl der auftreffenden Moleküle. Die Geschwindigkeitskonstante der Ionisierung beträgt also  $10^2$  sec<sup>-1</sup>.

EIGEN und DE MAEYER<sup>9</sup> haben mit Hilfe ihres Stoßspannungsverfahrens zur Messung der Zeitabhängigkeit des Dissoziations-Feldeffektes eine Geschwindigkeitskonstante für die Eigendissoziation des Wassers von  $2,6 \cdot 10^{-5}$  sec<sup>-1</sup> erhalten.

Durch das elektrische Feld müßte die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation also um etwa 7 Zehnerpotenzen erhöht werden, um die Größe des beobachteten Ionenstroms erklären zu können.

Nach ONSAGER<sup>8</sup> ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation  $k$  bei Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes zur Geschwindigkeitskonstanten  $k_0$  ohne äußeres Feld gleich

$$J_1[4(-b/2)^{1/2}]/2(-b/2)^{1/2},$$

wobei  $J_1$  die BESSELSche Funktion erster Ordnung bedeutet. Bei einwertigen Elektrolyten und 25 °C ist  $b = 1,09 \cdot 10^{-4} F/\epsilon$ , wobei  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante bedeutet. Bei niedrigen Feldstärken, d. h.  $b < 1$ , kann die Näherung  $k/k_0 = 1 + b + b^2/3 + \dots$  benutzt werden. Zum Beispiel erhält man für Wasser bei  $F = 0,5 \cdot 10^6$  V/cm :  $b = 0,69$ ,  $k/k_0 \approx 1,85$ .

Für große Werte von  $b$  gilt die Näherung:

$$k/k_0 \approx (2/\pi)^{1/2} (8b)^{-3/4} \exp[(8b)^{1/2}] \left(1 - \frac{3}{8(8b)^{1/2}}\right) - \dots$$

wobei die negativen Glieder in der letzten Klammer bei  $b \geq 10$  kleiner als  $5 \cdot 10^{-2}$  sind und mit wachsendem  $b$  weiter rasch abfallen.

Die Dissoziationsgeschwindigkeit kann also durch ein hohes elektrisches Feld um viele Zehnerpotenzen erhöht werden. ONSAGER<sup>8</sup> gibt als Beispiel die Erhöhung der Leitfähigkeit eines einwertigen Elektrolyten in Benzol, das bei 25 °C eine Dielektrizitätskonstante von 2,28 besitzt, bei  $F = 5 \cdot 10^5$  V/cm an. (Hierbei ist  $b = 23,7$ .) Die Dissoziationsgeschwindigkeit wird um einen Faktor 14 600 erhöht.

Zur Erhöhung der Dissoziations-Geschwindigkeitskonstante um den Faktor  $10^7$  muß  $b$  den Wert 57 annehmen. Aus der Beziehung  $\epsilon = 1,09 \cdot 10^{-4} F/b$  ergibt sich bei der Feldstärke von  $1,5 \cdot 10^7$  V/cm eine Dielektrizitätskonstante von 28,8.

Bei sehr hohen Feldstärken werden die Wasserdipole völlig parallel gerichtet, so daß keine freie Rotation möglich ist und somit der durch die Rotation bedingte Anteil der Dielektrizitätskonstante entfällt. Die Herabsetzung der Dielektrizitätskonstante auf den Wert  $\epsilon = 28,8$  bei einer Feldstärke von  $1,5 \cdot 10^7$  V/cm würde einer stark behinderten, aber nicht völlig aufgehobenen Rotation entsprechen.

Die hier angegebenen Zahlenwerte sollen lediglich zu einer Beurteilung der nach der ONSAGERSchen Theorie bei Feldstärken von mehr als  $10^7$  V/cm zu erwartenden Effekte und nicht zum Nachweis einer quantitativen Übereinstimmung von Theorie und Experiment dienen. Letzteres wäre umso weniger angebracht, als es zweifelhaft erscheint, ob es genügt, der bei hohen Feldern stark veränderten Struktur des Wassers lediglich durch Einführung einer veränderten Dielektrizitätskonstante formal Rechnung zu tragen.

Die Feldionisierung des Wassers in der kondensierten Schicht auf der Emissionsspitze kann grundsätzlich als quantenmechanisches Problem behandelt werden. Da jedoch über die Potentialverhältnisse in der kondensierten Schicht vorerst keine quantitativen Aussagen gemacht werden können, scheint es nützlich zu sein, das Problem auch vom elektrochemischen Standpunkt aus zu betrachten und die beobachteten Effekte als „Dissoziations-Feldeffekte“ zu interpretieren.

<sup>9</sup> M. EIGEN u. L. DE MAEYER, Z. Elektrochem. 59, 986 [1955].