

Vielatomige Molekülionen im Hochfrequenzfunken zwischen Elektroden aus den Elementen Be, C, Mg, Al, Ti, Fe und Cu

Von J. FRANZEN und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 16 a, 535—539 [1961]; eingegangen am 17. Mai 1961)

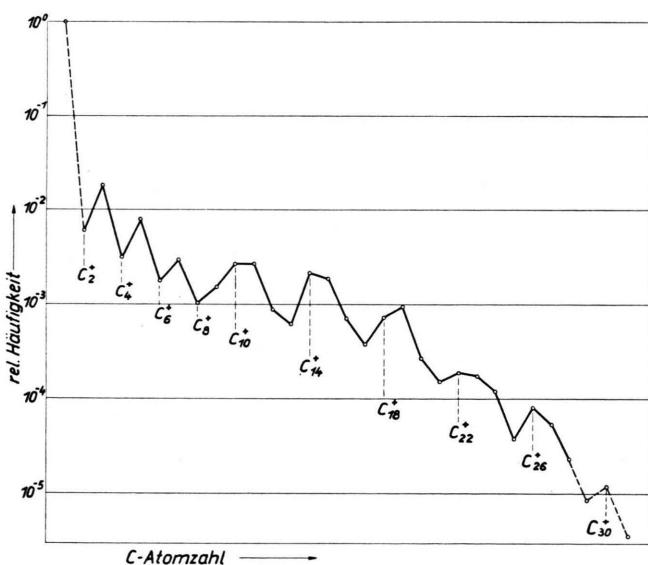
Mit Ausnahme von Bor wurden bei allen in dieser Arbeit untersuchten Elementen mehratomige Molekülionen im Hochfrequenzfunken nachgewiesen. Außer Kohlenstoff und den anderen Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems neigen Aluminium und besonders Beryllium stark zur Bildung vielatomiger Molekülkomplexe. Bei Aluminium tritt das Ion Al_7^+ mit bevorzugter Häufigkeit auf. Bei Beryllium treten nicht nur Be-Atome allein, sondern auch Beryllium-Atome kombiniert mit Sauerstoffatomen in vielatomigen Molekülkomplexen auf, von denen sich die $(Be_{n+1} O_n)^+$ -Komplexe durch bevorzugte Häufigkeiten auszeichnen.

Von einer Reihe verschiedener Elemente und Verbindungen ist bekannt, daß sie in Form mehratomiger Moleküle verdampfen oder sublimieren. Das ist in besonders starkem Ausmaß bei den Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems¹ der Fall, und zwar ganz besonders ausgeprägt bei Kohlenstoff^{2—5}. In einer früheren Arbeit ist gezeigt worden, daß besonders vielatomige Molekülionen des Kohlenstoffs im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden entstehen. DÖRNENBURG und HINTENBERGER konnten so C_n^+ -Ionen bis zu $n=28$ nach-

weisen⁶. Die Häufigkeitsverteilung dieser Molekülkomplexe zeigt bestimmte Regelmäßigkeiten (siehe Abb. 1), die Rückschlüsse auf ihre Struktur zulassen. Darüber ist an anderer Stelle berichtet worden⁷. In neueren Aufnahmen konnten wir noch Ionenkomplexe bis zu 31 C-Atomen beobachten, deren Häufigkeitsverteilung durch die gestrichelte Kurve in Abb. 1 angedeutet ist.

Es war der Zweck dieser Arbeit, nachzuprüfen, in welchem Ausmaß auch bei anderen Elementen in einem Hochfrequenzfunken vielatomige Molekül-

Abb. 1. Relative Häufigkeit der im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden auftretenden C_n^+ -Ionen⁶. Die Häufigkeiten im Bereich des gestrichelt gezeichneten Kurvenzuges sind nur geschätzt. Die Periodizitäten im Häufigkeitsverlauf lassen Schlüsse auf den Bau der C_n^+ -Komplexe zu⁷.



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

² W. A. CHUPKA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **21**, 371, 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].

⁴ J. MATTUCH, H. EWALD, O. HAHN u. F. STRASSMANN, Z. Phys.

120, 598 [1943].

⁵ N. SASAKI, Mass Spectroscopy, Japan, No. 12, März 1959, S. 69.

⁶ E. DÖRNENBURG u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **14 a**, 765 [1959].

⁷ E. DÖRNENBURG, H. HINTENBERGER u. J. FRANZEN, Z. Naturforschg. **16 a**, 532 [1961].



ionen entstehen. Dazu wurden Elektroden aus möglichst reinen Proben der Elemente Be, B, Mg, Al, Ti, Fe und Cu hergestellt, und zwar je ein zylindrischer Stift von ca. 15 mm Länge und 1 mm Durchmesser und ein rundes Scheibchen von 1 mm Stärke und 10 mm Durchmesser, das in der Mitte mit einer Bohrung von 2 mm Durchmesser versehen war. Das eine Ende der stiftförmigen Elektrode wurde in der Mitte der Bohrung so angebracht, daß der Funke zwischen dem Rand der Bohrung und dem Ende des Stiftes überging (Abb. 2). Die Hochfrequenzspan-

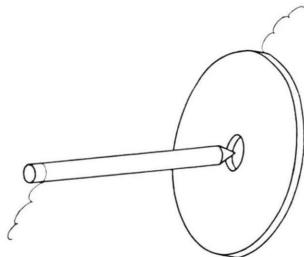


Abb. 2. Elektrodenanordnung zur Ionenerzeugung. Zwischen der Spitze des Stiftes und dem Rand der Bohrung brennt der Hochfrequenzfunken.

nung für den Funken wurde von einem im Impulsbetrieb benutzten 1000 kHz-Sender gespeist, der ca. 1000 Impulse pro Sekunde lieferte und eine Ausgangsleistung von 300 Watt hatte. Die entstandenen Ionen wurden mit 20 kV Gleichspannung beschleunigt und mit Hilfe von Ilford Q-Platten in einem MATTAUCH-HERZOGSCHEN Massenspektrographen nachgewiesen.

Während Bor nicht genügend rein erhalten werden konnte, um brauchbare Spektren für diese Untersuchungen zu geben, haben sich bei Be, Mg, Al, Ti, Fe und Cu vielatomige Molekülionen nachweisen lassen. Beryllium neigt besonders stark zur Komplexbildung; es konnten dabei Molekülionen bis zu Be_{25}^+ nachgewiesen werden. Aluminium zeigte Ionen bis zu Al_{14}^+ , aber auch bei den Elementen Mg, Ti, Fe und Cu waren mehratomige Molekülionen bis zu Mg_5^+ , Ti_5^+ , Fe_6^+ und Cu_5^+ im Massenspektrum nachweisbar.

Abb. 3 zeigt als Beispiel eine Aufnahme von Reinstaluminium (Raffinal A4 der Vereinigten Aluminium-Werke, Bonn). Außer den Linien von eini-

gen Spurenverunreinigungen, die in Mengen von einigen ppm in der Probe vorhanden waren, sind in Abb. 3 die Linien der vielatomigen Al-Molekülionen Al_1^+ , Al_2^+ bis Al_9^+ zu sehen. Auf einer anderen Aufnahme waren Al_n^+ -Linien bis zu $n=14$ zu erkennen.

Abb. 4 zeigt verschiedene exponierte Massenspektren von möglichst reinem Beryllium⁸, das als Hauptverunreinigung 1,05% BeO enthielt. Die Expositionen nahmen von Aufnahme zu Aufnahme um einen Faktor 1,8 zu. Leider läßt sich Beryllium nur sehr schwer rein darstellen, so daß außer den in Tab. 1 angeführten, durch quantitative Analyse festgestellten Verunreinigungen, noch eine Reihe anderer Elemente in Mengen von 1 bis 100 ppm enthalten waren. Es traten daher im Massenspektrum eine beträchtliche Anzahl von Linien anderer Elemente auf, die aber durch ihre charakteristische Isotopenzusammensetzung leicht erkannt werden konnten, wie z. B. die Linien von Cu, Zn, Mo und Sn. Eine sehr große Anzahl von Linien der beobachteten Massenspektren ließ sich aber auf Grund der Packungsanteile einwandfrei als Linien von vielatomigen Be_n^+ -Molekülen oder von Komplexen, die aus Be- und O-Atomen bestehen, erkennen (Abb. 5). Zum mindest auf den Originalaufnahmen können Be_n^+ -Komplexe bis zu 25 Be-Atomen nachgewiesen werden. $\text{Be}_n \text{O}_m^+$ -Komplexe sind bis zu $m+n=22$ beobachtet worden. Es neigt also nicht nur das Beryllium selbst, sondern in ganz besonders starkem Maße auch das Berylliumoxyd, das nur in geringem Ausmaß als praktisch unvermeidbare Verunreinigung stets in den Proben gegenwärtig ist, zur Bildung von Polymeren. Die Bildung von $(\text{BeO})_k^+$ -Komplexen ist bereits von CHUPKA, BERKOWITZ und GIESE nachgewiesen worden, die $(\text{BeO})_k^+$ -Komplexe bis zu $k=6$ im BeO-Dampf beschrieben haben⁹.

Be	98,9	%
Si	0,03	%
Al	0,05	%
Fe	0,13	%
Mg	0,0033%	
BeO	1,05	%

Tab. 1. Mittelwerte der chemisch bestimmten Spurengehalte im verwendeten Rein-Beryllium.

Wir haben versucht, die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Molekülarten für die einzelnen Ele-

⁸ Wir möchten Herrn Dr. BURREKOVEN von der Firma D e g u s s a , Frankfurt a. M., für die Herstellung und kostenlose Überlassung einer Reihe geeigneter Elektroden aus möglichst reinem Beryllium bestens danken. Einen weiteren Satz von Beryllium-Proben konnten wir ferner von der

Beryllium Corporation, Reading, Pa., U.S.A., erhalten. Dieser Lieferung war auch die in Tab. 1 wiedergegebene Analyse beigelegt.

⁹ W. A. CHUPKA, J. BERKOWITZ u. C. F. GIESE, J. Chem. Phys. **30**, 827 [1959].

mente aus der Schwärzung der Photoplatten abzuschätzen. Bei den Elementen Mg, Ti, Fe und Cu wurden aus den Serien verschiedener belichteter Aufnahmen je zwei Linien gleicher Schwärzung ausgesucht, die als intensitätsgleich angesehen wurden (visuelle Methode¹⁰). Unter Mitbenutzung der verschiedenen Isotope dieser Elemente, deren Häufigkeiten bekannt sind, ergeben sich genügend viele Vergleichsmöglichkeiten, um die Häufigkeitsverteilung zu bestimmen. Die Abb. 6 zeigt die Abnahme der Häufigkeit H der vielatomigen Ionen als Funktion der Atomzahl n für Eisen¹¹ und Kupfer, die Abb. 7 für Magnesium und Titan. Es ist jeweils der Logarithmus der Häufigkeit H als Funktion von n aufgetragen.

Da diese Elemente mehrere Isotope besitzen, zeigt das Massenspektrum für die aus n Atomen bestehenden Moleküle eine Reihe von Linien, deren Anzahl und Häufigkeitsverteilung sich aus den Isotopenhäufigkeiten der Elemente berechnen lassen. Vermessen wurde jeweils die stärkste Linie einer solchen Kombinationsgruppe; daraus wurde dann die Gesamtzahl der n -atomigen Moleküle berechnet. In den Diagrammen ist stets diese Gesamtzahl als Funktion von n aufgetragen.

Nach der visuellen Methode lassen sich die Häufigkeiten bis etwa auf einen Faktor 2 genau bestimmen, wobei allerdings der systematische Fehler noch nicht berücksichtigt wurde, der sich aus der sicher

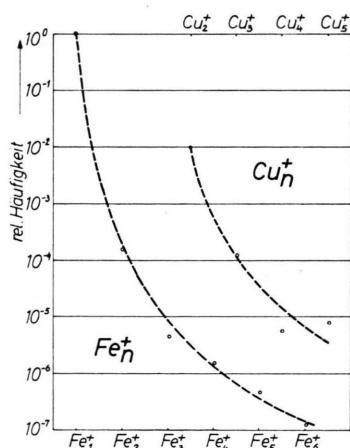


Abb. 6. Relative Häufigkeiten der verschiedenen schweren Molekülionen von Eisen und Kupfer als Funktion der Atomzahl n .

¹⁰ R. D. CRAIG, G. A. ERROCK u. J. D. WALDRON, Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, London 1959, S. 136.

¹¹ Fe_3^+ -Ionen wurden bereits von CRAIG, ERROCK und WALDRON (s. Anm.¹⁰) beobachtet.

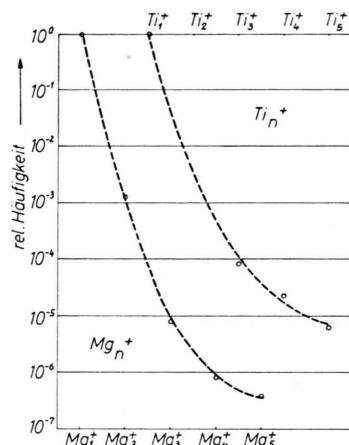


Abb. 7. Relative Häufigkeiten der verschiedenen schweren Molekülionen von Magnesium und Titan als Funktion der Atomzahl n .

nicht ganz zutreffenden Annahme gleicher Intensitäten für gleichgeschwärzte Linien ergibt.

Bei den Elementen Be und Al, bei denen bis zu 15 Spektren verschiedener Belichtung untereinander auf einer Platte aufgenommen wurden, konnte für jede einzelne Massenlinie eine Schwärzungskurve ermittelt und damit ein besserer Intensitätsvergleich durchgeführt werden als bei den anderen vier Elementen (Photometrische Methode¹⁰). In den Häufigkeitsdiagrammen der Abb. 8, 9 und 10 sind die so gewonnenen relativen Häufigkeiten der mehratomigen Ionen aufgetragen. Wegen der Vernachlässigung der Massenabhängigkeit der Schwärzung sind die Häufigkeiten der mehratomigen Molekülionen in allen diesen Diagrammen in systematischer Weise unterschätzt. Sie stellen also nur einen Mindestwert für die Häufigkeit dieser Ionarten dar. Die Empfindlichkeit der Photoplatte für verschiedene schwere Ionen gleicher Energie nimmt sicher monoton mit der Masse bzw. mit der Atomzahl n ab. Für verschiedene schwere Atomionen geben BURLEFINGER und EWALD einen Gang mit $1/2M$ an, wenn M die Masse des Atomions bedeutet. Über die Empfindlichkeit der Ilford Q-Platten für verschiedene schwere Molekülionen liegt bisher nur eine Untersuchung von DÖRNENBURG und HINTENBERGER¹² mit C_n^+ -Ionen an Q2-Platten vor, die auf einen stärkeren Gang mit der Masse hinweist. Wegen der Störungen der elektro-

¹² E. DÖRNENBURG u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **16a**, [1961], im Druck.

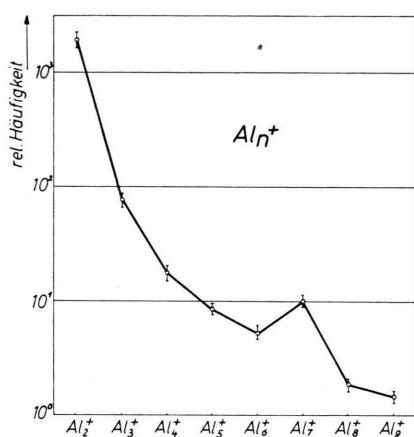


Abb. 8. Relative Häufigkeiten der verschiedenen schweren Molekülionen von Aluminium als Funktion der Atomzahl n . Al_7^+ tritt beträchtlich häufiger auf als die Nachbarionen mit 6 oder 8 Al-Atomen.

metrischen Messungen durch den Hochfrequenzfunkten mußten dabei aber Meßmethoden verwendet werden, die keine sehr genauen Ergebnisse zuließen.

Abb. 8 zeigt den Verlauf der Häufigkeiten als Funktion der Atomzahl für Al_n^+ -Ionen. Daß Aluminium in beträchtlichem Maße zur Bildung mehratomiger Molekülionen im Funken neigt, haben bereits CRAIG, ERROCK und WALDRON bemerkt¹⁰. Es ist auffallend, daß Al_7^+ mit bevorzugter Häufigkeit auftritt. Diese Überhöhung ist sicher reell, denn erstens war mit anderen reinen Metallen keine Störlinie bei der Massenzahl 189 zu beobachten, zweitens kann keine Verunreinigungslinie der Massenzahl 189 angegeben werden, deren Auftreten im Aluminiumspektrum mit einiger Begründung verständlich wäre, und

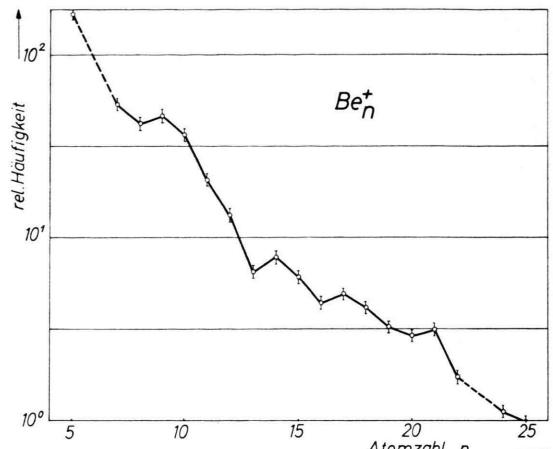


Abb. 9. Relative Häufigkeiten der verschiedenen schweren Ionen des Berylliums als Funktion der Atomzahl n .

drittens wird die Häufigkeitsverteilung der beobachteten Linien durch Reinigungsprozesse des Aluminiums nicht verändert. Die Linien der Ionen Al_n^+ für $n = 10$ bis 14 waren zwar deutlich erkennbar, aber doch zu intensitätsschwach und durch den Schleier der Platte zu stark gestört, um noch photometrisch ausgemessen werden zu können. Diese Linien scheinen aber etwa die gleiche Schwärzung aufzuweisen, so daß anzunehmen ist, daß die Kurve der Häufigkeitsverteilung nur noch sehr gering fällt.

Abb. 9 zeigt den Verlauf der Häufigkeiten für die Be_n^+ -Ionen bis zu $n = 25$. In Abb. 10 sind die Häufigkeiten der Beryllium- und Berylliumoxyd-Komplexe in einem Diagramm dargestellt. Als Ordnungsprinzip diente die Formel $\text{Be}_p(\text{BeO})_q^+$, die jedoch

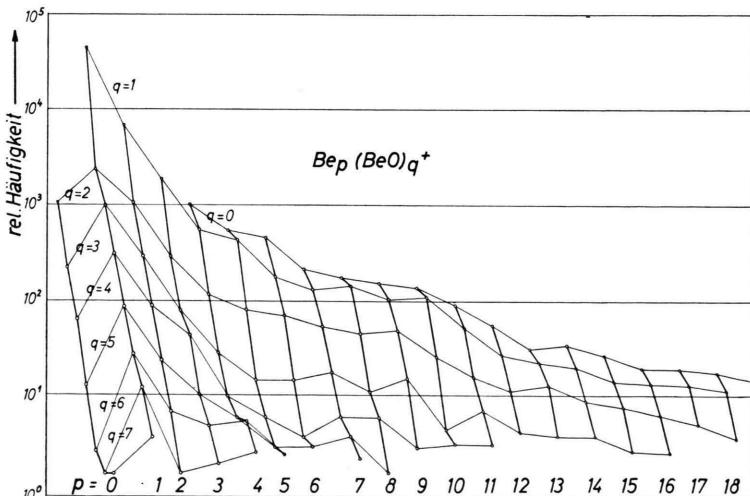


Abb. 10. Relative Häufigkeiten der $\text{Be}_p(\text{BeO})_q^+$ -Ionen für verschiedene schwere Beryllium-Sauerstoff-Komplexe. Besonders häufig treten Ionen der Zusammensetzung $\text{Be}_{n+1}\text{O}_n$ auf.

einer Strukturdeutung nicht vorgreifen soll. Alle Glieder mit konstantem BeO-Gehalt (konstantes q) sind durch dünne Linien, alle Glieder mit konstantem p durch dicke Linien verbunden. Die Linie $p = 0$ verbindet die reinen Oxydpolymere. Die Maxima der Häufigkeiten längs $q = \text{const}$ liegen jeweils bei $(\text{BeO})_q \text{Be}_1$ ($p = 1$).

Dieses Verhalten könnte man durch die Annahme deuten, daß im Funken einfachgeladene Kettenmoleküle besonders häufig gebildet werden, die abwechselnd aus einem Be-Atom und einem Sauerstoffatom bestehen und an beiden Enden mit einem Be-Atom abschließen wie etwa $(\text{Be}-\text{O}-\text{Be})^+$, $(\text{Be}-\text{O}-\text{Be}-\text{O}-\text{Be})^+$, $(\text{Be}-\text{O}-\text{Be}-\text{O}-\text{Be}-\text{O}-\text{Be})^+$ usw.

Über den zeitlichen Verlauf des Stromes einer Townsend-Entladung im ebenen Felde

Von R. KLUCKOW

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 16 a, 539—547 [1961]; eingegangen am 18. Februar 1961)

The transient growth of currents in a TOWNSEND gas discharge system under uniform dc field conditions is calculated by means of the theory given by AUER¹. Three cases are examined in detail:
1) The discharge is initiated by a short UV light pulse releasing a great number of electrons from the cathode. 2) The discharge is started by a single electron. 3) The discharge develops under constant external illumination producing a great number of electrons within a period of an electron transit time.

Earlier experimental work is discussed on the basis of the calculated relations.

In den letzten Jahren haben sich mehrere Autoren^{2—6} zum Ziel gesetzt, den Strom einer TOWNSEND-Entladung in der Nähe der statischen Durchbruchsspannung als Funktion der Zeit zu messen und mit der Theorie zu vergleichen. Auf diese Weise konnten die Voraussetzungen der Theorie geprüft und somit die Kenntnis über den wirksamen Nachlieferrungsmechanismus und den aus ihm resultierenden Generationsabstand und über den Einfluß der Raumladung erweitert werden.

Die bisherigen theoretischen Ergebnisse waren nur als Näherungen brauchbar, da sie die Anfangsbedingungen der zugrunde gelegten TOWNSENDSchen Differentialgleichungen nicht erfüllten (siehe unten). Erst in letzter Zeit ist dies gelungen; vor allem ist die Arbeit von AUER¹ (dort weitere Literatur) hervorzuheben, da sie als mathematisch durchsichtigste zur Beschreibung von experimentellen Ergebnissen am geeignetsten ist. Jedoch bedarf es noch einiger Erweiterungen dieser Rechnungen, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden.

Die bisherigen experimentellen Arbeiten unterscheiden sich grundsätzlich durch die Anwendung von drei verschiedenen Methoden, die Entladung

durch einen von außen eingeprägten Strom zu starten:

1. Die Entladung wird von einem einzigen Elektron gestartet^{3, 4}, experimentell verifiziert durch eine sehr schwache konstante Einstrahlung. Der zeitliche Abstand zweier Primärelektronen ist größer als die Aufbauzeit der Entladung.

2. Ein sehr kurzer Lichtblitz oder ein α -Teilchen befreit eine große Zahl von Primärelektronen^{5, 6}; weitere Primärelektronen werden nicht erzeugt.

3. Die Entladung entwickelt sich unter dem Einfluß einer starken konstanten Einstrahlung, die viele Primärelektronen während einer Elektronenlaufzeit erzeugt^{2, 3}.

Im 2. und 3. Falle wird wegen der großen Zahl der zeitlich parallel laufenden Lawinen ein Mittelwert des Stromes gemessen, während im 1. Falle die Statistik der Elektronenlawinen und ihrer Nachfolger den zeitlichen Verlauf der Entladung bestimmt. Die im folgenden mitgeteilten Rechnungen schließen sich an diese Einteilung an, womit eine gewisse Vollständigkeit zur Beschreibung der Experimente gegeben ist.

¹ P. L. AUER, Phys. Rev. 111, 671 [1958].

² H. W. BANDEL, Phys. Rev. 95, 1117 [1954].

³ R. KLUCKOW, Z. Phys. 148, 564 [1957].

⁴ H. MIELKE, Z. angew. Phys. 11, 409 [1959].

⁵ R. KLUCKOW, Z. Phys. 161, 353 [1961].

⁶ H. SCHLUMBOHM, Z. Phys. 159, 212 [1960].