

Der Einfluß von Sauerstoff- und Wasserdampfbzusätzen auf die Ionenbeweglichkeit und Elektronen-Anlagerungswahrscheinlichkeit in Stickstoff

Von W. HÜBNER und C. KLETT

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig

(Z. Naturforschg. 17 a, 763—771 [1962]; eingegangen am 29. Juni 1962)

In einer mit Stickstoff (1 atm) gefüllten Ionisationskammer werden durch RÖNTGEN-Strahlenimpulse Impulse von positiven und negativen Ladungsträgern erzeugt, die oszillographiert werden. Dem Stickstoff wird Sauerstoff (bis 2,5 Vol.-Proz.) und/oder Wasserdampf (bis 2,3 Vol.-Proz.) zugesetzt. Aus den Oszillogrammen werden die Ionenbeweglichkeiten und Elektronenanlagerungswahrscheinlichkeiten ermittelt. Die Beweglichkeiten werden durch Wasserdampfbeimengungen stark herabgesetzt. Die Elektronenanlagerungswahrscheinlichkeit nimmt mit dem Sauerstoffgehalt zu. In Stickstoff mit 2,3 Vol.-Proz. Wasserdampf ist sie jedoch rund 10-mal größer als in trockenem Stickstoff. Wasserdampf allein scheint in Stickstoff keine Elektronen anzulagern.

I. Problemstellung

Die Untersuchungen sollen zur Klärung von Ionisationsvorgängen bei der Dosimetrie gepulster RÖNTGEN-Strahlung beitragen, wie sie z. B. in Ionisationskammern bei der durch Elektronenbeschleuniger erzeugten RÖNTGEN-Strahlung auftreten. Als Kammergas benutzt man üblicherweise Luft, die bei nicht abgeschlossenen Ionisationskammern verschiedenen großen Wasserdampfbeimengungen enthalten kann. In abgeschlossenen Räumen kann außerdem auch die Zusammensetzung der übrigen Komponenten von der „Normalluft“ abweichen. Um eindeutige Versuchsbedingungen zu erhalten, verwendeten wir eine abgeschlossene, mit reinem Stickstoff gefüllte Ionisationskammer.

Stickstoff als Kammergas kann für die Dosimetrie gepulster Photonenstrahlungen vorteilhaft sein, weil in reinem Stickstoff keine negativen Molekülionen, sondern nur Elektronen und positive Ionen gebildet werden. Die Sättigungsverluste durch Rekombination müßten daher bei gleicher Feldstärke, gleichem Druck und gleicher Dosisleistung in Stickstoff kleiner sein als in Luft, da die Rekombination mit der Beweglichkeit der Ladungsträger abnimmt, die für Elektronen größer ist als für negative Molekülionen. Das ist bei gepulster RÖNTGEN-Strahlung insofern von Bedeutung, als die momentane Dosisleistung in der Impulsspitze um ein Vielfaches größer ist als der zeitliche Mittelwert der Dosisleistung. Zudem ist der mittlere Energiebedarf für die Bildung eines Ionenpaares bei Stickstoff mit 35 eV nur we-

nig größer als bei Luft (34 eV), die ja zu 78 Vol.-Proz. aus Stickstoff besteht.

Die Beweglichkeiten der Molekülionen und die Anlagerungswahrscheinlichkeit der Elektronen an neutrale Moleküle können unter Umständen schon durch kleine Beimengungen anderer Gase stark beeinflusst werden. Diesen Einfluß haben wir mit reinem Stickstoff als Ausgangssubstanz für verschieden große Sauerstoff- und Wasserdampfbzusätze bei Atmosphärendruck, bei dem die Ionisationskammern normalerweise arbeiten, untersucht. Hierfür war es nicht erforderlich, RÖNTGEN-Strahlen hoher Energie zu verwenden.

Der Einfachheit halber sollen im folgenden unter negativen Ionen ausschließlich Atom- bzw. Molekülionen zum Unterschied von Elektronen verstanden werden.

Ionenbeweglichkeit

Für die Messung der Ionenbeweglichkeiten in Gasen haben sich Impulsmethoden am besten bewährt, bei denen im Prinzip die Driftgeschwindigkeit von Ionen, die z. B. durch einen Photonenimpuls erzeugt werden, in einem elektrischen Ziehfeld bestimmt wird. Die Driftgeschwindigkeit v der Ionen ist in einem weiten Bereiche der elektrischen Feldstärke E proportional:

$$v = b E. \quad (1)$$

Die Größe b heißt Ionenbeweglichkeit, sie ist in weiten Grenzen der Gasdichte, bei konstanter Temperatur also dem Druck umgekehrt proportional.



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 digitalized 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.

Für die absolute Messung der Ionenbeweglichkeiten sind verschiedene leistungsfähige, aber z. Tl. auch recht aufwendige Methoden entwickelt worden, die meistens bei vermindertem Druck arbeiten. Wir ermittelten den zeitlichen Abstand zwischen dem Entstehen der Ladungsträger und dem Auftreffen der sich in einem homogenen elektrischen Feld durch ein Gas von Atmosphärendruck bewegendem Ladungsträger auf der Meßelektrode mit Hilfe eines Oszillographen. Aus der Zeit t , die das Ion braucht, um den Driftweg d zu durchlaufen, der Feldstärke E und dem Druck p läßt sich die auf den Normaldruck p_0 bezogene Beweglichkeit b berechnen:

$$b = [d/(Et)] \cdot (p/p_0) \quad [\text{cm}^2/\text{Vs}]. \quad (2)$$

Die mit unserer einfachen Apparatur erhaltenen Werte für die Beweglichkeit sind insbesondere für die positiven Ionen etwas kleiner als im Schrifttum^{1, 2} angegeben wird und dürfen vielleicht nur als Relativwerte angesehen werden, doch geben auch diese einige interessante Aufschlüsse.

Elektronen-Anlagerungswahrscheinlichkeit

Die Anlagerung und damit die Zahl der negativen Ionen, die auf die Meßelektrode gelangen, wird um so größer sein, je mehr elektro-negative Moleküle längs des Driftweges in dem Gasgemisch vorhanden sind. Dagegen sollte die Anlagerungswahrscheinlichkeit h — das ist die Wahrscheinlichkeit, mit der pro Stoß eines Elektrons mit einem elektro-negativen Molekül (z. B. einem Sauerstoffmolekül) ein negatives Ion gebildet wird — von der Konzentration dieser Moleküle unabhängig sein, soweit nicht eine ins Gewicht fallende Änderung der Elektronengeschwindigkeitsverteilung oder eine anderweitige Beeinflussung der Moleküle (z. B. eine konzentrationsabhängige Clusterbildung) auftritt. Da in unserem Falle das Elektronengeschwindigkeitsspektrum nicht bestimmt werden konnte und auch theoretisch nicht zu erfassen war, berechneten wir, wie bei Vielfachstoßmethoden üblich, die Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro Zentimeter Driftweg. Von den ursprünglich vorhandenen N_0 Elektronen sind nach d cm Driftweg noch

$$N = N_0 e^{-\alpha d} \quad (3)$$

Elektronen vorhanden. Daraus ergibt sich die Anlagerungswahrscheinlichkeit

$$\alpha = [\ln(N_0/N)]/d \quad [\text{cm}^{-1}]. \quad (4)$$

Um den Einfluß, den der Wasserdampf in Verbindung mit der Sauerstoffbeimengung (q Vol.-Proz.) spielt, besser verdeutlichen zu können, erschien es uns zweckmäßig, auch die auf 1 Vol.-Proz. O_2 normierte Anlagerungswahrscheinlichkeit

$$\alpha/q = [\ln(N_0/N)]/(qd) \quad (5)$$

anzugeben.

Das Verhältnis N_0/N läßt sich auf folgende Weise ermitteln: der aus Elektronen oder/und negativen Ionen bestehende impulsförmige Ladungsträgerstrom erreicht die Meßelektrode und wird auf einen Oszillographen übertragen. Auf dem Oszillogramm erscheint zunächst der von den Elektronen herrührende Impulsanteil, auf den der von den langsameren Ionen erzeugte Impuls folgt (Abb. 1). Das

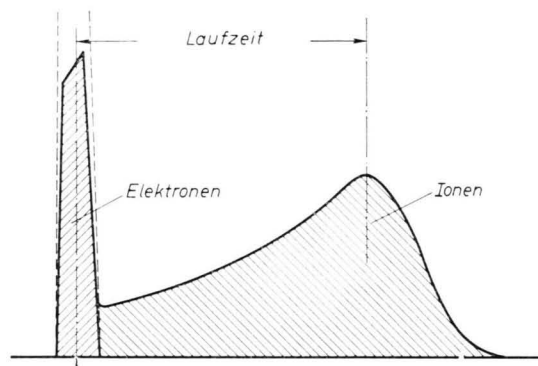


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Impulses von negativen Ladungsträgern.

Verhältnis $F_{\text{ges}}/F_{\text{el}}$ aus der Fläche F_{ges} unter der gesamten Impulskurve und der Fläche F_{el} unter dem von den Elektronen herrührenden Impulskurventeil muß dann gleich dem Verhältnis N_0/N sein.

II. Die Meßeinrichtung

In Abb. 2 ist die Meßeinrichtung, mit der die Untersuchungen vorgenommen wurden, schematisch dargestellt. Sie umfaßt folgende Hauptteile:

1. Anordnung zur Erzeugung der RÖNTGEN-Impulse,
2. Ionisationskammer,
3. Gaskreislauf,
4. Elektrische Meßeinrichtung für die Ionen- und Elektronenimpulse.

1. Das ausgeblendete RÖNTGEN-Strahlenbündel, das in einer mit 50 kV Gleichspannung und mit einem Röhrenstrom von 30 mA betriebenen RÖNTGEN-Röhre erzeugt wird (Eigenfilterung der Röhre 1 mm Be), wird durch

¹ L. B. LOEB, Basic Processes of Gaseous Electronics, University of California Press, Berkeley and Los Angeles 1955.

² R. MAUSHART, Ann. Phys., Lpz. **1**, 264 [1958].

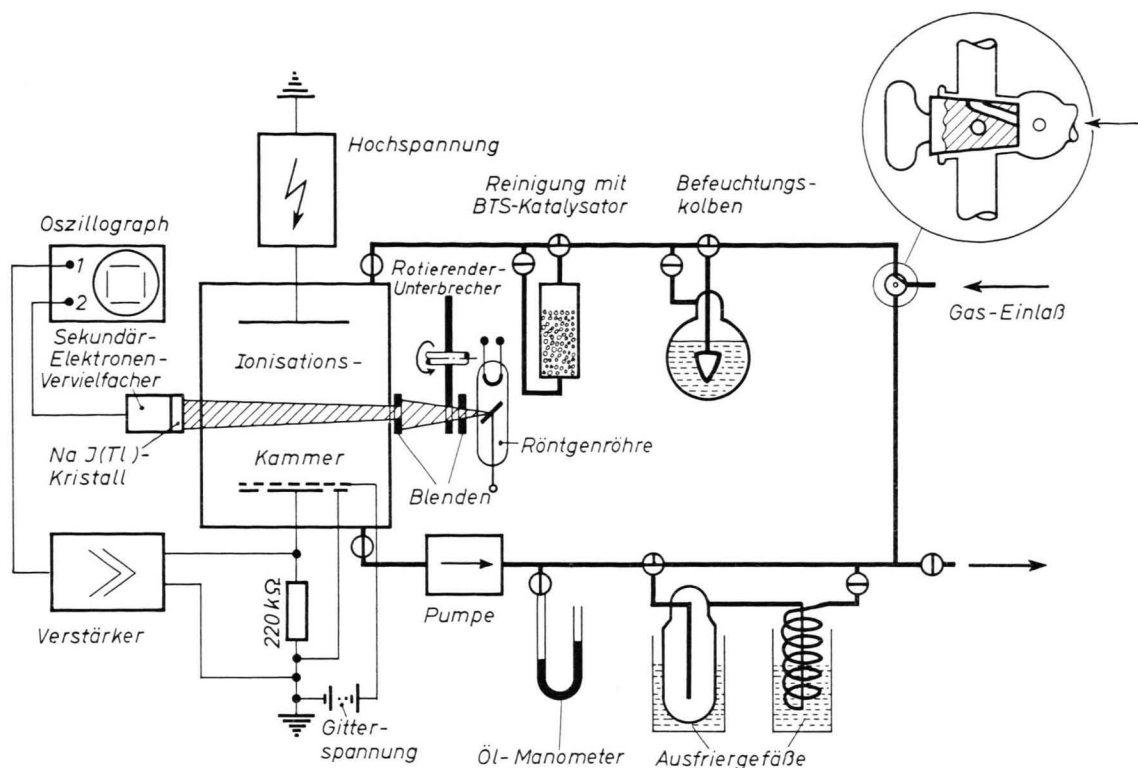


Abb. 2. Schematische Darstellung der Meßanordnung mit Ionisationskammer und Gaskreislauf.

eine rotierende Scheibe aus 2 mm starkem Eisenblech mit einem freien Sektor von $8^{\circ} 50'$ periodisch unterbrochen. Die Impulsdauer beträgt etwa 0,5 ms und der zeitliche Impulsabstand etwa 20 ms. Das Strahlenbündel gelangt durch eine Blende von 8 mm Durchmesser in die Ionisationskammer. Die Dosisleistung in der Impulsspitze betrug hinter der Eintrittsfolie der Kammer 2200 r/min. Die Halbwertschicht, die die Strahlenqualität kennzeichnet, hatte einer Dicke von etwa 0,8 mm Al.

2. Die Ionisationskammer ist als Parallelplattenkammer ausgebildet (Abb. 3). Die eine Platte ist die Hochspannungselektrode, die andere, unterteilte Platte enthält die Meßelektrode mit einer Fläche von $8 \times 8 \text{ cm}^2$, die von einer geerdeten Schutzelektrode umgeben ist. Das Strahlenbündel durchdringt die Kammer parallel zu den beiden Elektrodenflächen, die durch einen gasdichten Metallzylinder (Volumen etwa 16 Liter) abgeschlossen wird. Die Strahleneintrittsseite wird durch eine 0,11 mm dicke Polyäthylenfolie und die Strahlenaustrittsseite durch eine 3 mm dicke Plexiglasplatte verschlossen. Die Abstände der beiden Elektroden von der Achse des Strahlenbündels konnten mittels gasdichter Gewinde unabhängig voneinander verstellt werden. Bei den vorliegenden Messungen betrug der Abstand zwischen den beiden Elektroden 9 cm und der Abstand der Meßelektrode von der Achse des Strahlenbündels im allgemeinen 5 cm. Eine Spannung von 4,5 kV zwi-

schen den beiden Elektroden erzeugt ein elektrisches Feld mit einer Feldstärke von 500 V/cm, das durch Potentialführungen homogenisiert wird. Die Kammer-spannung konnte umgepolt werden, so daß sich entweder die positiven oder die negativen Ladungsträger auf der Meßelektrode sammeln ließen.

In 5 mm Abstand vor der Meß- und Schutzelektrode befindet sich ein Influenzschutzgitter aus 0,2 mm starken Kupferdrähten mit Drahtabständen von 1 mm, das Influenzwirkungen auf die Meßelektrode durch Ladungsträger abschirmen soll, die sich im Raume zwischen Hochspannungselektrode und Gitter bewegen. Auf diese Weise wirken Ladungsträger erst dann auf die Meßelektrode, wenn sie durch das Gitter treten. Das Gitter wird durch eine umpolbare Batterie auf das dem elektrischen Feld der Kammer an dieser Stelle entsprechende Potential, also auf +250 oder -250 Volt gebracht.

3. Der aus Abb. 2 ersichtliche Gaskreislauf enthält ein Gefäß mit BTS-Katalysator³, mit dem der an sich schon gut gereinigte Tankstickstoff nachgereinigt und von restlichem Sauerstoff weitgehend befreit werden kann, eine Gaseinleitkerze aus gesintertem Hartglas zur Befeuchtung des Stickstoffes, ferner die Ionisa-

³ Den BTS-Katalysator hat uns dankenswerterweise das Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG in Ludwigshafen überlassen.

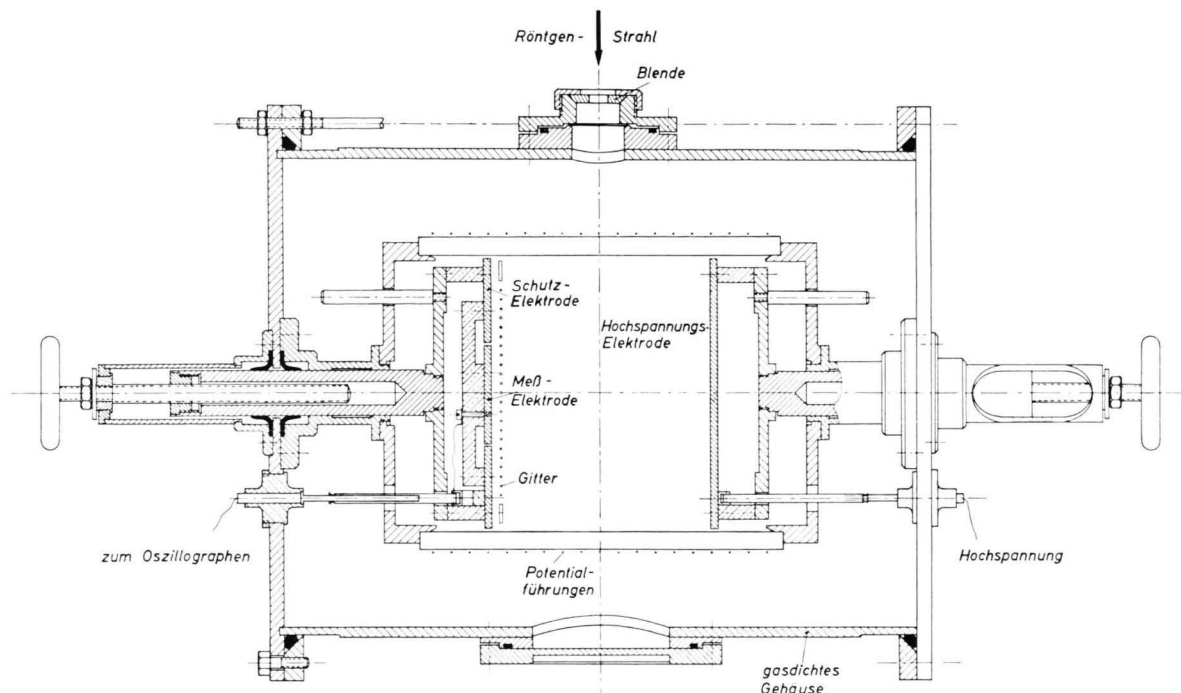


Abb. 3. Parallelplatten-Ionisationskammer.

tionskammer, ein Öl-Manometer (Siliconöl der Dichte $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0,9391 \text{ g/cm}^3$) zur Bestimmung der Sauerstoffzugaben und 2 Ausfriergefäße zum raschen Trocknen des Stickstoffes. Durch Glashähne können einzelne Teile in den Kreislauf eingeschaltet oder umgangen werden. Eine Membranpumpe drückt das Gas durch den Kreislauf. Die Zubereitung des Stickstoffes bzw. der Gas- und Dampfgemische in einzelnen Arbeitsgängen wird weiter unten beschrieben.

4. Der RÖNTGEN-Impuls wird auf der Strahleneintrittsseite der Ionisationskammer mittels eines NaJ(Tl)-Szintillationskristalles und eines Sekundär-Elektronenvervielfachers in einen Spannungsimpuls umgewandelt, der dem einen Eingang eines Impulsozillographen zugeführt wird. Er löst gleichzeitig die Zeitablenkung des Oszillographen aus.

Die durch den RÖNTGEN-Impuls erzeugten Ladungsträger, die nach einer entsprechenden Laufzeit das Influenzschutzgitter durchdringen und die Meßelektrode erreichen, erzeugen am Widerstand R (220 k Ω) einen Spannungsabfall, dessen zeitlicher Verlauf dem des Ionen- und Elektronenimpulses proportional ist. Dieser Spannungsimpuls wird mit einem linearen Breitbandverstärker genügend kurzer Anstiegszeit 2500-fach verstärkt und dem zweiten Eingang des Oszillographen zugeführt. Er ist wegen der endlichen Laufzeit der Ladungsträger zwischen ihrem Entstehungsort und dem Gitter zeitlich mehr oder weniger gegen den RÖNTGEN-Impuls verschoben.

III. Vorbereitung und Ausführung der Messungen

Als Ausgangsgas diente gereinigter Stickstoff. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab etwa 0,01 Vol.-Proz. Sauerstoff, etwa 0,27 Vol.-Proz. Argon und 99,70 Vol.-Proz. Stickstoff. Andere Substanzen wurden nicht gefunden. Mit diesem Stickstoff wurde zunächst der gesamte Gaskreislauf längere Zeit durchspült, um die Luft bzw. Reste von Sauerstoff zu entfernen. Anschließend haben wir bei nach außen abgeschlossenem System nacheinander die folgenden Arbeitsgänge ausgeführt: Der Stickstoff wurde erst mit Hilfe der Pumpe durch die Ausfriergefäße gepumpt, um etwa noch vorhandenen Wasserdampf zu entfernen, und dann über den BTS-Katalysator geleitet, um den Sauerstoffgehalt noch weiter herabzusetzen. Der nachgereinigte, getrocknete Stickstoff enthielt dann noch etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Vol.-Proz. Sauerstoff. Im Anschluß an die Aufnahme eines Oszillogramms mit dem so gereinigten Stickstoff wurden stufenweise kleine Mengen Sauerstoff über den Gaseinlaß zugesetzt und die O_2 -Partialdrucke als Überdruck gegenüber dem in der Kam-

mer vorher vorhanden gewesenen Atmosphärendruck mit dem Öl-Manometer bestimmt. Nach jeder Sauerstoffzugabe wurde mit Hilfe der Pumpe das Kammergas so lange durchmischt (Dauer etwa 5 Min.), bis sich die Impulskurve auf dem Oszillographenschirm nicht mehr änderte. Der geringe Überdruck in der Kammer gegen den Atmosphärendruck konnte dann ausgeglichen und das Oszillogramm aufgenommen werden. Auf diese Weise erhält man z. B. für negative Ladungsträger die mit zunehmendem Sauerstoffgehalt sich ändernden Impulsformen, bei denen der Elektronenimpuls laufend abnimmt und der Ionenimpuls entsprechend größer wird.

Für die Versuche mit feuchtem Stickstoff mußte die Kammer von neuem mit Stickstoff gefüllt werden, der zunächst in der oben beschriebenen Weise vorbehandelt worden war. Danach wurde der Stickstoff über die Gaseinleitkerze in kleinen Bläschen durch Wasser von vorgegebener Temperatur gedrückt, wobei er Wasserdampf bis zum Sättigungsdruck bei dieser Temperatur aufnimmt. Dieses Wasser war vorher durch Auskochen und gleichzeitiges Einleiten von nachgereinigtem Stickstoff weitgehend von adsorbiertem Sauerstoff befreit worden. Es gelingt offenbar nicht, den Sauerstoff aus dem dest. Wasser vollständig zu entfernen, denn in dem so hergestellten Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch konnten anschließend noch 0,02 Vol.-Proz. Sauerstoff massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Für einen Wasserdampfgehalt des Stickstoffes von 1,4 Vol.-Proz. H_2O wurde die Temperatur des Wassergefäßes auf $12^\circ C$, für 1,7 Vol.-Proz. H_2O auf $15^\circ C$ und für 2,3 Vol.-Proz. H_2O auf $20^\circ C$ gebracht. Die stufenweise Zugabe von Sauerstoff erfolgte dann in gleicher Weise wie beim trockenen Stickstoff.

IV. Meßergebnisse

In Abb. 4 sind die Originalaufnahmen einiger typischer Impulse wiedergegeben. Werden entsprechend der Polung der Spannungen an der Meßelektrode und am Gitter die positiven Ionen gesammelt, so erhält man Impulse, wie sie Abb. 4 a zeigt. Auf der linken Seite ist der mit Hilfe des Szintillationskristalles gewonnene RÖNTGEN-Impuls zu erkennen, der den Zeitpunkt des Entstehens der Ionen und den Beginn ihrer Bewegung festlegt. Bei der weichen RÖNTGEN-Strahlung entstehen wegen der geringen Reichweite der Sekundärelektronen die positiven Ionen überwiegend innerhalb des RÖNTGEN-Strahlen-

bündels und in dessen unmittelbarer Nähe, so daß auch der Entstehungsort der Ionen recht gut festgelegt ist.

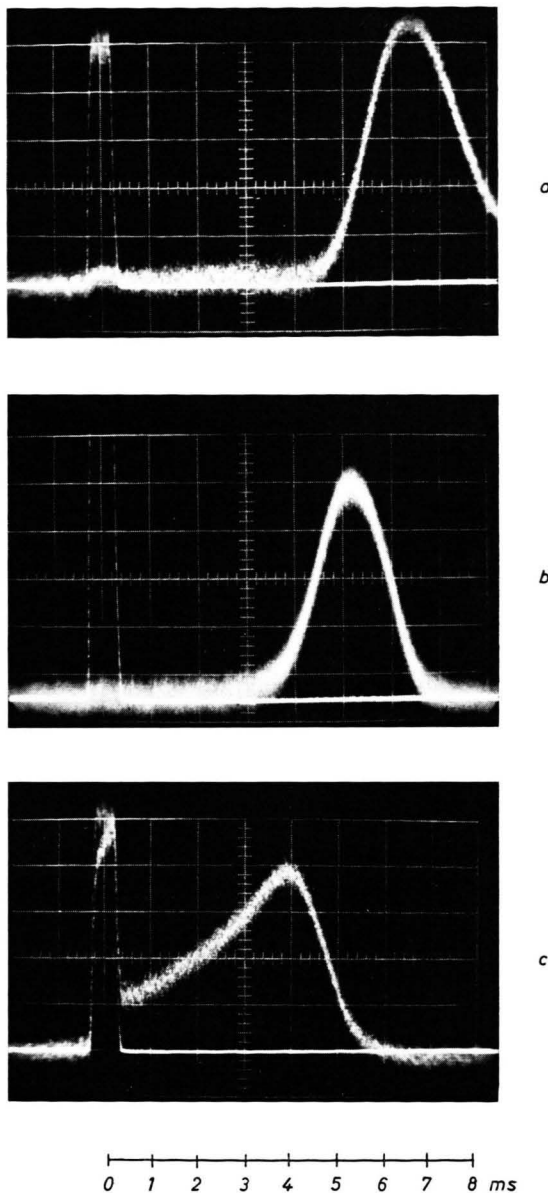


Abb. 4. Aufnahmen von Ionenimpulsen: a) positive Molekülionen; b) negative Molekülionen; c) Elektronen und negative Molekülionen.

Wegen der Influenzschutzwirkung des Gitters beginnt der Ionenimpuls auf dem Oszillogramm erst, wenn die Ionen durch das Gitter treten, in Abb. 4 a also nach etwa 4,6 ms. Das Maximum des Ionen-

stromes entsteht nach 6,8 ms, um dann auf Null abzuklingen. Die Form des Impulses hängt u. a. von der Geschwindigkeit der Ionen und deren Diffusion auf ihrem Weg zur Meßelektrode ab. Als mittlere Laufzeit wird der zeitliche Abstand von der Mitte des RÖNTGEN-Impulses bis zum Maximum des Ionenimpulses angesehen.

Werden die negativen Ladungsträger auf der Meßelektrode gesammelt, so treten, wenn im Kammergas keine elektro-negativen Moleküle vorhanden sind, wie z. B. in reinem Stickstoff, nur freie Elektronen auf, die sich durch das Gas mit einer etwa 1000-mal größeren Geschwindigkeit als die Ionen bewegen. Der Elektronenimpuls fällt im Oszillogramm zeitlich fast mit dem RÖNTGEN-Impuls zusammen. Wegen des begrenzten Auflösungsvermögens unserer Meßanordnung läßt sich hieraus die Elektronengeschwindigkeit nicht bestimmen. Sind dagegen genügend elektro-negative Moleküle vorhanden, wie z. B. vom Sauerstoff in Luft, so lagern sich alle Elektronen sehr rasch nach ihrem Entstehen an diese Moleküle an. Es entsteht ein Impuls, der von den negativen Ionen herrührt. Er ähnelt dem Impuls der positiven Ionen (Abb. 4 b), mit dem Unterschied, daß die negativen Ionen eine etwas größere Geschwindigkeit als die positiven Ionen haben.

Ist die Anzahl der elektro-negativen Moleküle gering, so erreicht auch ein gewisser Prozentsatz der freien Elektronen die Meßelektrode, ohne sich an neutrale Moleküle anzulagern. In Abb. 4 c ist links dieser Elektronenimpuls, der mit dem RÖNTGEN-Impuls fast zusammenfällt, zu sehen; nach rechts schließt sich ein länger dauernder Impuls an, dessen an den Elektronenimpuls anschließender Teil dadurch entstanden ist, daß sich ein Teil der Elektronen erst auf dem Wege zur Meßelektrode an neutrale Moleküle angelagert hat. Daher verläuft die Impulskurve in diesem Abschnitt im wesentlichen nach einer zeitlichen e -Funktion. Anschließend folgt das Maximum des Ionenimpulses, das von negativen Ionen herrührt, die sich unmittelbar im Anschluß an den RÖNTGEN-Impuls noch innerhalb des RÖNTGEN-Strahlenbündels durch Elektronenanlagerung an neutrale Moleküle gebildet haben; sie benötigen die längste Laufzeit für den Weg zur Meßelektrode. Als Laufzeit der negativen Ionen bezeichnen wir, wie bei den positiven Ionen, den zeitlichen Abstand von der Mitte des RÖNTGEN-Impulses bis zum Maximum des Ionenimpulses.

Der besseren Übersicht wegen wurden die im folgenden gezeigten Oszillogramme nachgezeichnet, wobei die durch das Eingangsrauschen des Breitbandverstärkers verursachten Schwankungen weggelassen wurden. In Abb. 5 sind die von den negativen La-

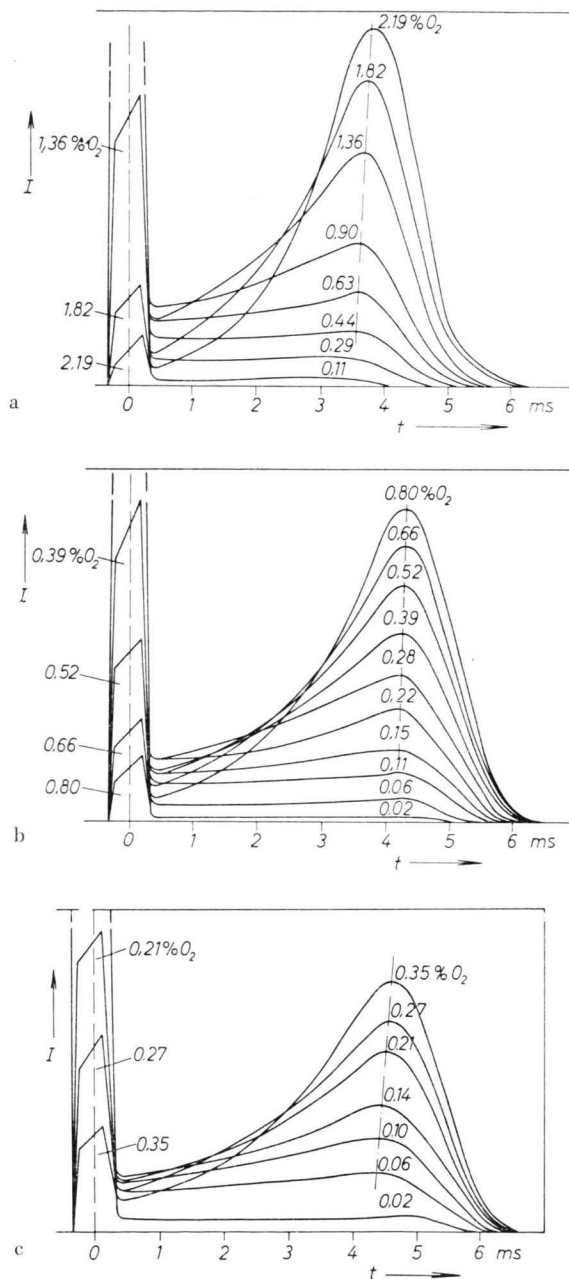


Abb. 5. Impulse von negativen Ladungsträgern in Stickstoff mit verschiedenen O_2 -Beimengungen: a) trockener Stickstoff; b) $N_2 + 1,4$ Vol.-Proz. H_2O -Dampf; c) $N_2 + 2,3$ Vol.-Proz. H_2O -Dampf.

dungsträgern herrührenden Impulse für verschiedene Sauerstoffzusätze übereinander gezeichnet, und zwar für trockenen Stickstoff, für Stickstoff mit 1,4 Vol.-Proz. Wasserdampf und mit 2,3 Vol.-Proz. Wasserdampf. Mit zunehmendem O_2 -Gehalt verschieben sich die Maxima der Ionenimpulse geringfügig nach rechts, d. h. die Beweglichkeiten werden etwas kleiner. Diese Erscheinung tritt noch stärker in Abb. 6

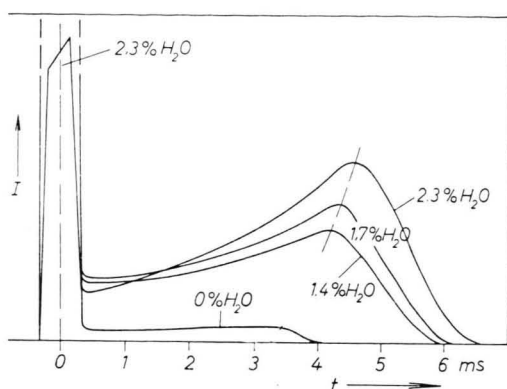


Abb. 6. Impulse von negativen Ladungsträgern. $N_2 + 0,19$ Vol.-Proz. O_2 mit verschiedenen H_2O -Dampf Beimengungen.

auf, in der Impulskurven für Stickstoff mit konstantem O_2 -Gehalt aber verschiedenem Wasserdampfgehalt übereinander gezeichnet worden sind.

Aus den Oszillogrammen wurden die Beweglichkeiten nach Gl. (2) berechnet, wobei als Laufstrecke der Abstand zwischen der Achse des Strahlenbündels und dem Influenzschutzgitter eingesetzt wurde. Die für verschieden große Laufstrecken errechneten Beweglichkeiten stimmen dann am besten untereinander überein. In Abb. 7 sind die Beweglichkeiten für

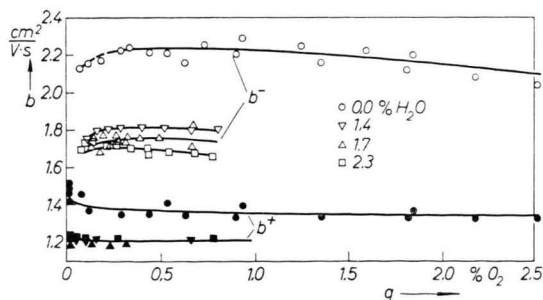


Abb. 7. Ionenbeweglichkeiten in Stickstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt für verschiedenen Wasserdampfgehalt. Die beiden unteren Kurven (b^+) gelten für positive Ionen, die übrigen Kurven (b^-) für negative Ionen.

positive und negative Ionen in Abhängigkeit vom O_2 - und H_2O -Gehalt aufgetragen.

Die Beweglichkeit der *positiven* Ionen ist durchweg etwas kleiner als in der Literatur angegeben wird. Sie ist im trockenen Stickstoff größer als im feuchten und nimmt mit zunehmendem O_2 -Gehalt geringfügig ab. Die für trockenen Stickstoff gemessenen Werte dürften sogar in dem verhältnismäßig reinen Stickstoff mit nur $3 \cdot 10^{-3} \% O_2$ positiv geladenen Sauerstoffionen zuzuschreiben sein. Die Ionisierungsenergie für O_2 (13,5 eV) ist kleiner als die für N_2 (15 eV), und selbst in diesem Stickstoff finden genügend viele Zusammenstöße zwischen Stickstoffionen und Sauerstoffmolekülen statt, so daß die Stickstoffionen auf Sauerstoffionen umladen können. Die um etwa 10% kleinere Beweglichkeit im feuchten Stickstoff bleibt unabhängig vom Sauerstoff- und Wasserdampfgehalt innerhalb des untersuchten Bereiches konstant. Dieses Ergebnis stimmt, abgesehen von der absoluten Größe der Beweglichkeitswerte, mit Angaben von MAUSHART² gut überein. Danach geben die O_2^+ -Ionen durch Umladung ihre Ladung an Wasserdampfmoleküle ab, die bei der relativ großen H_2O -Dampfdichte mit einem weiteren H_2O -Molekül ein Cluster der Form $(H_2O)_2^+$ bilden. Dieser Cluster ändert dann seine Beweglichkeit bei den hier untersuchten Gasmischungen nicht mehr merklich.

Die Beweglichkeiten der *negativen* Ionen im trockenen Stickstoff stimmen mit den Angaben in der Literatur¹ besser überein. Sie werden durch O_2 - und H_2O -Beimengungen stärker beeinflusst als die der positiven Ionen, doch scheint andererseits auch eine gewisse Parallele im Verhalten gegenüber den O_2 - und H_2O -Beimengungen zu bestehen. Im trockenen Stickstoff deutet sich wieder eine schwache Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmendem O_2 -Gehalt an. Vergleicht man die Beweglichkeiten der negativen Ionen im trockenen mit denen im feuchten Stickstoff, so fällt die starke Abnahme der Beweglichkeitswerte für negative Ionen um etwa 18% im Stickstoff mit 1,4 Vol.-Proz. H_2O auf. Zwar bleiben hier die Beweglichkeiten mit weiter zunehmendem Wasserdampfgehalt nicht wie bei den positiven Ionen konstant, sie nehmen aber von da ab merklich langsamer ab. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, daß auch hier wieder eine Cluster-Bildung für die stark erniedrigten und nahe beieinanderliegenden Werte verantwortlich ist. Die bis jetzt vorliegenden Meßergebnisse lassen jedoch noch keine endgültige Deutung zu.

Die Anlagerung der freien Elektronen an Moleküle wird, wie die Oszillogramme zeigen, durch Wasserdampf stark beeinflusst. Aus Abb. 6, die die Impulse der negativen Ladungsträger für Stickstoff mit einem konstanten O_2 -Gehalt von 0,19 Vol.-Proz., aber verschiedenen großen Wasserdampfzusätzen zeigt, könnte man schließen, daß sich ein erheblicher Teil der Elektronen direkt an H_2O -Molekülen anlagert. Das ist jedoch nicht der Fall, wie aus Abb. 5 c hervorgeht, denn dann dürfte hier die Fläche unter dem Ionenimpuls für Stickstoff mit 2,3 Vol.-Proz. H_2O und 0,02 Vol.-Proz. O_2 nicht so klein sein, sondern müßte in die Größenordnung der Impulsfläche für 2,3% H_2O in Abb. 6 kommen. So gelangt man zu dem Schluß, daß H_2O -Dampf allein unter den vorliegenden Versuchsbedingungen keine negativen Ionen bildet, daß er aber mit O_2 -Molekülen zusammen die Anlagerungswahrscheinlichkeit der Elektronen beträchtlich erhöht. Dies ist in Abb. 8 gut zu erken-

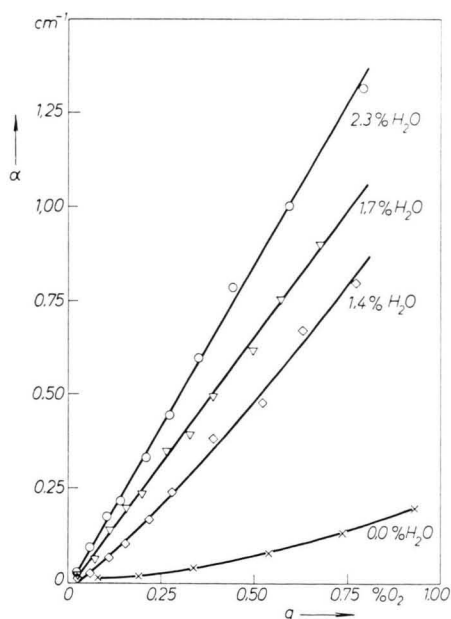


Abb. 8. Elektronen-Anlagerungswahrscheinlichkeit α in Stickstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt q für verschiedenen Wasserdampfgehalt.

nen, in der die nach Gl. (4) berechneten Anlagerungswahrscheinlichkeiten α für verschiedene Stickstoff-Wasserdampfgemische gegen den O_2 -Gehalt dieser Mischungen aufgetragen sind. Die Anlagerungswahrscheinlichkeit α nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt q zu, und zwar um so stärker, je mehr Wasserdampf im Stickstoff ist. Bei Anwesenheit von Wasserdampf scheint α dem Sauerstoffgehalt q pro-

portional zu sein. Abweichungen von der Proportionalität werden deutlicher, wenn man die normierte Anlagerungswahrscheinlichkeit α/q [Gl. (5)] als Ordinate wählt. Die Kurven für verschiedene H_2O -Gehalte in Abb. 9 zeigen dann alle einen im Prinzip

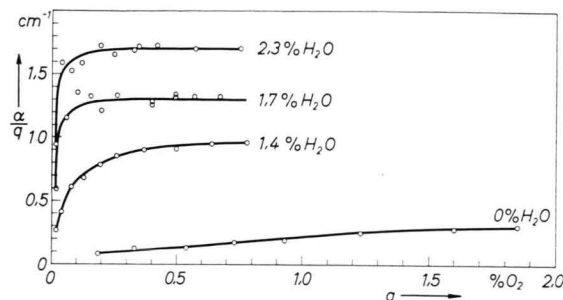


Abb. 9. Auf 1 Vol.-Proz. O_2 normierte Elektronen-Anlagerungswahrscheinlichkeiten α/q in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt q für verschiedenen Wasserdampfgehalt.

ähnlichen Verlauf; bei niedrigem O_2 -Gehalt liegen die (α/q) -Werte recht tief und nehmen für trockenen Stickstoff verhältnismäßig langsam, für Stickstoff mit 1,4 Vol.-Proz. H_2O etwas rascher und bei noch höherem H_2O -Gehalt schließlich sehr rasch mit zunehmendem O_2 -Gehalt zu, um dann annähernd konstant zu bleiben.

Der Verlauf der Kurven zu noch höheren O_2 -Gehalten konnte nicht untersucht werden, weil dann die Elektronenimpulse für die Auswertung zu klein werden bzw. überhaupt verschwinden. Daher läßt sich auch nicht entscheiden, ob die (α/q) -Werte für trockenen Stickstoff mit weiter zunehmendem O_2 -Gehalt ebenfalls konstant werden. Andererseits sind die (α/q) -Werte für sehr kleine O_2 -Beimengungen verhältnismäßig unsicher, weil nämlich geringe Fehler bei der Bestimmung der O_2 -Zugaben die nach Gl. (5) berechneten Werte hier besonders stark beeinflussen. Dazu kommt noch, daß mit abnehmenden O_2 -Beimengungen der Elektronenimpuls wesentlich größer als der Ionenimpuls und die Fläche F_{el} des Elektronenimpulses etwa gleich der gesamten Impulsfläche F_{ges} wird. Da also Abweichungen des Quotienten F_{ges}/F_{el} vom Wert 1 nicht genau genug bestimmt werden können, werden der Wert des $\ln(F_{ges}/F_{el})$ und somit auch α bzw. α/q verhältnismäßig unsicher.

Dadurch wird aber die Gültigkeit der oben gewonnenen Aussage nicht beeinflusst, daß nämlich Wasserdampf allein in reinem Stickstoff offenbar keine Elektronen anlagert, daß er jedoch in einem $N_2 - O_2$ -Gemisch die Anlagerungswahrscheinlichkeit

der Elektronen gegenüber dem trockenen Stickstoff beträchtlich erhöht. Unser Ergebnis steht damit teilweise in Widerspruch zu den von CRAVATH⁴ und von BRADBURY und TATEL⁵ gemachten Angaben. So heißt es bei CRAVATH zwar: "Hence H_2O and O_2 cooperate in a complex attachment process which is much more efficient than the processes involving either alone", was wir bestätigen konnten, andererseits aber schreibt er: " H_2O alone gave roughly the same attachment per cm of travel in the direction of the field as O_2 . . ." Dies ist bei unseren Messungen nicht der Fall, H_2O allein zeigte keine merkliche Elektronenanlagerung. BRADBURY und TATEL wiederholten die Messungen CRAVATHS auch noch mit anderen Gasen und kamen zu dem mehr allgemeinen Ergebnis: "In general, it can be predicted that the effect of water vapor will be greatest in those gases which are highly soluble in water". Sie bestimmten außerdem für reinen Wasserdampf die Elektronen-Anlagerungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Elektronenenergie und fanden unterhalb $E/p = 8 \text{ V/(cm Torr)}$ eine Anlagerungswahrscheinlichkeit, die für abnehmende (E/p) -Werte zunimmt. Diese Zunahme wird recht erheblich mit wachsendem Wasserdampfdruck, der bei diesen Untersuchungen von 2,5 bis 10 Torr geändert wurde. Unsere Messungen wurden bei einem Druck von 760 Torr und einem E/p von etwa $0,66 \text{ V/(cm Torr)}$ ausgeführt. Nach BRADBURYS Ergebnissen sollte hierbei, insbesondere wenn man auf unseren Wasserdampfpartialdruck von 17,5 Torr extrapoliert, eine beträchtliche Elektronenanlagerung an den Wasserdampf erwartet werden. Sie wurde jedoch von uns nicht gefunden.

Zur Deutung des Anlagerungsmechanismus, der in dem Stickstoff-Wasserdampf-Sauerstoff-Gemisch wirksam ist, könnte man vielleicht von folgenden Hypothesen ausgehen:

Im Hinblick auf die von BRADBURY und TATEL⁵ untersuchte Abhängigkeit der Elektronenanlagerung von E/p bzw. von der Elektronenenergie, liegt der Gedanke nahe, daß als Ursache eine Änderung der Elektronenenergie durch die Wasserdampfmoleküle anzunehmen ist. Um einen Anhaltspunkt zu erhalten, wie die Elektronenenergie durch Wasserdampfzusatz beeinflusst wird, haben wir mit einer Gegenfeldmethode das Potential bestimmt, gegen das die Elek-

tronen zwischen Influenzschutzgitter und Meßelektrode gerade noch anlaufen können. Dazu wurde das Influenzschutzgitter auf ein gegen das elektrische Feld der Kammer entgegengesetztes (positives) Potential gebracht und so weit erniedrigt, bis über die Meßelektrode ein Strom zu fließen begann. Bei trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff betrug diese Gegenspannung $+7 \text{ V}$, bei feuchtem Stickstoff $+5,8 \text{ V}$. Eine Sauerstoffzugabe von 0,11 Vol.-Proz. hatte weder bei trockenem noch bei feuchtem Stickstoff Einfluß auf das Einsatzipotential. Wasserdampfbeimengungen erniedrigen also die Elektronenenergie. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und deren Änderung durch Wasserdampf läßt sich allerdings mit dieser Methode nicht ermitteln. Gegen die Annahme eines Einflusses der Elektronenenergie spricht jedoch, daß eine Erniedrigung von E/p auf $0,33 \text{ V/(cm Torr)}$ bei konstantem Druck p nur eine geringfügige Erhöhung der (α/q) -Werte um $\Delta(\alpha/q)$ von etwa 0,1 bis $0,2 \text{ cm}^{-1}$ bei den verschiedenen Sauerstoff-Wasserdampfbeimengungen ergibt.

Eine andere Deutung würde sich aus der folgenden Annahme ergeben: Zwischen den neutralen O_2 - und H_2O -Molekülen findet eine Cluster-Bildung statt, an die sich Elektronen besonders leicht anlagern können. Solche neutralen $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ -Komplexe sind jedoch bis jetzt noch nicht gefunden worden.

Schließlich könnte noch ein dritter Anlagerungsmechanismus in Frage kommen: Ein Elektron lagert sich kurzzeitig an ein Sauerstoffmolekül an, das Ion kann die gewonnene Anlagerungsenergie nicht schnell genug abgeben und verliert deshalb das Elektron wieder. Wenn aber H_2O -Dampfmoleküle eher in der Lage sind, die Elektronen-Anlagerungsenergie der Sauerstoffionen abzuführen, als die Stickstoffmoleküle, was wegen des verschiedenen Molekülbaues durchaus möglich ist, könnte damit auch die annähernd proportionale Zunahme der (α/q) -Werte mit dem Wasserdampfgehalt für $q > 0,4\% \text{ O}_2$ erklärt werden (Abb. 9).

Der Anstieg der (α/q) -Kurven bei kleinen O_2 -Gehalten kann durch diese Hypothesen jedoch noch nicht gedeutet werden, er läßt vielmehr auf einen sehr komplizierten Anlagerungsprozeß schließen.

Herrn Dr. TAUBERT möchten wir an dieser Stelle für die im Laboratorium für Massenspektrometrie durchgeführten Gasanalysen danken.

⁴ A. M. GRAVATH, Phys. Rev. **33**, 605 [1929].

⁵ N. E. BRADBURY u. H. E. TATEL, J. Chem. Phys. **2**, 835 [1934].