

vermögens muß bei gleicher Lateralvergrößerung (0,62 : 1, nur mit Toroidkondensator zu erreichen) der Eintrittspalt 9-mal und bei der Vergrößerung 1 (Zylinderkondensator) 14,4-mal enger gemacht werden.

In Tab. 3 wird das theoretisch (ohne Berücksichtigung der Bildfehler) bei photographischer Registrierung ($s'' = 0$) erreichbare Auflösungsvermögen und die Massendispersion senkrecht zur Strahlrichtung einiger bestehender Apparate verglichen.

Die Arbeit wurde vom Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, dem der eine von uns (H. W. W.) auch für ein Stipendium zu Dank verpflichtet ist, sowie vom Bund der Freunde der Technischen Hochschule München finanziell unterstützt. Den Herren der Werkstatt des Physikalischen Institutes und der Werkstatt des Institutes für allgemeine Gestaltungslehre und Maschinenelemente (Direktor: Prof. Dr. G. NIEMANN) sei für die Sorgfalt gedankt, mit der sie die hohe Genauigkeit erfordernden mechanischen Arbeiten durchführten.

Über die Ionenbildung im Vakuum-Hochfrequenzfunken*

Von J. FRANZEN und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 18 a, 397—409 [1963]; eingegangen am 19. November 1962)

Im Vakuum-Hochfrequenzfunken nach DEMPSTER entstehen Ionen von allen Elementen der Elektrodensubstanz. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die Ionen in einem Massenspektrographen nach MATTAUCH und HERZOG untersucht, wobei sich zeigte, daß ihre Voltgeschwindigkeiten zwischen Null und einigen tausend Volt liegen. Die photometrische Auswertung der Massenspektren auf den Photoplaten ergab die relativen Häufigkeiten der entstehenden Ionen. Auf Grund der relativ geringen Energie-Durchlaßbreite des Spektrographen war es möglich, den Zusammenhang der Bildungswahrscheinlichkeit der Ionen mit ihrer primären Voltgeschwindigkeit zu messen. Die Häufigkeitsverhältnisse ändern sich stark mit der primären Voltgeschwindigkeit; es wurden Änderungen des Häufigkeitsverhältnisses zweier Ionensorten um einen Faktor 300 gefunden. Von ähnlich großem Einfluß erwies sich die Funkenspannung, die durch den Elektrodenabstand bestimmt wird. Keinen meßbaren Einfluß zeigten Leistung, Impuls- und Pausenlänge der getasteten Hochfrequenz.

I. Einführung

Der Hochfrequenzfunken nach DEMPSTER^{1, 2} wird in steigendem Maße als einfache Festkörper-Ionenquelle für die Analyse von Metallen und Halbleitern in Massenspektrographen benutzt^{3, 4}. Es sind bereits kommerziell hergestellte Massenspektrographen mehrerer Firmen mit eingebauten Hochfrequenzfunken-Ionenquellen erhältlich^{4, 5}, die bei einer angegebenen Nachweisempfindlichkeit von bis zu 10^{-9} g/g (1 ppb) eine Analysengenauigkeit von einem Faktor 3 besitzen. Versuche in diesem Institut, die Analysengenauigkeit durch Eichung des Verfahrens mit Proben bekannter Zusammensetzung zu steigern, führten nicht in gewünschtem Maße zum Erfolg. Es mangelte den einzelnen Aufnahmen an Reproduzier-

barkeit. Bei aufeinanderfolgenden Analysen traten trotz sorgfältiger Konstanthaltung aller äußeren Bedingungen mittlere Abweichungen der Analyseergebnisse nach oben und unten um einen Faktor 1,2 bis 4 je nach Element auf. Auf der Suche nach den Ursachen dieser mangelnden Reproduzierbarkeit wurde beobachtet, daß die Nachbeschleunigungsspannung wegen der großen zeitlichen Schwankungen des Ionenstroms aus dem Funken und den hohen Spitzenbelastungen in wechselndem Maße zusammenbrach. Es lag deshalb die Vermutung nahe, daß eine Änderung der Beschleunigungsspannung zu einer Änderung der Analyse führen könne. Da der Massenspektrograph als Energiefilter wirkt und nur Ionen einer bestimmten Energie durchläßt, bedeutet eine Verringerung der Nachbeschleunigungsspannung, daß

* Ergebnisse der Dissertation J. FRANZEN, Mainz (D 77).

¹ A. J. DEMPSTER, Amer. Phil. Soc. 75, 755 [1935].

² A. J. DEMPSTER, Atomic Energy Commission Paper MDDC-370, April 1946.

³ R. M. ELLIOT, R. D. CRAIG u. G. A. ERROCK, The Analysis of Solids by Mass Spectrometry. In: Instruments and Measurements, Proc. 5. Int. Instruments and Measurements Conf., Sept. 13—16, 1960, Stockholm, Sweden. Vol. 1. Automatic

Process Control. Academic Press, New York und London 1961, S. 271/79.

⁴ C. F. ROBINSON, G. D. PERKINS u. N. W. BELL, A Mass Spectrometer System for Materials Research. Wie unter ³, S. 260 bis 270.

⁵ R. D. CRAIG, G. A. ERROCK u. J. D. WALDREN, Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, London 1959, S. 136.



jetzt Ionen analysiert werden, die im Funken eine höhere primäre Voltgeschwindigkeit erlangt haben. Aus diesem Grunde wurde die Ionisierungswahrscheinlichkeit im Funken und ihr Zusammenhang mit der Voltgeschwindigkeit der entstehenden Ionen näher untersucht.

II. Apparatives

1. Die Ionenquelle und ihre Versorgung

Die Untersuchungen wurden an einem doppelfokussierenden Massenspektrographen nach MATTAUCH und HERZOG mit photographischem Nachweis durchgeführt. Abb. 1 zeigt ein Blockschaltbild der Spannungsversorgung für die Ionenquelle. In der Mitte des Blockschaltbildes ist schematisch die Ionenquelle mit Elektrodenhaltern, Abschirmung des Funkenraumes, dreiteiliger

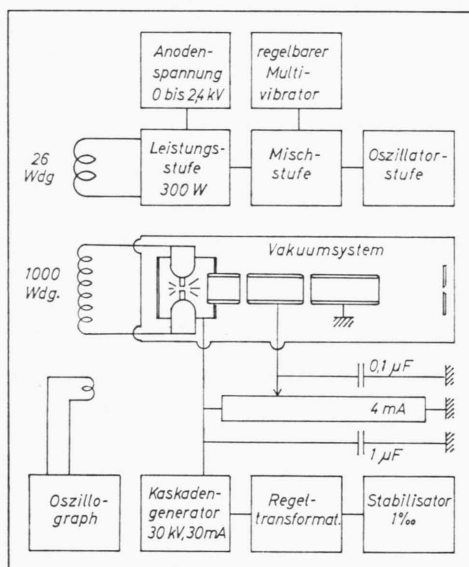


Abb. 1. Blockschaltbild der Spannungsversorgung für die verwendete Ionenquelle. In der Mitte ein Schema der Ionenquelle mit Elektrodenhaltern, Abschirmung des Funkenraumes, dreiteiliger Beschleunigungslinse und Eingangsspalt des Massenspektrographen.

Beschleunigungslinse und Eingangsspalt des Massenspektrographen wiedergegeben. Der Elektrodenschwingkreis mit dem Funken befindet sich elektrisch auf freiem Potential. Durch die gute Leitfähigkeit des Funkenplasmas stellt sich der Kreis sofort nach Anschalten des Funkens auf das Potential der Funkenraum-Abschirmung ein. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß an den Elektroden eine symmetrische Spannung liegt, während bei üblichen Anordnungen die eine Elektrode auf dem Potential der Nachbeschleunigungsspannung liegt und nur die andere Elektrode die Hochfrequenz trägt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde im allgemeinen mit der vollen Anodenspannung von 2400 V für die Leistungsröhre des Hochfrequenzgenerators gearbeitet, die bei maximalem Elektrodenabstand eine Funkenspannung von ca. 100 kV ergibt. Die Hochfrequenz ist zur Vermeidung von Verschweißungen der Elektroden durch einen Multivibrator gepulst. Soweit nicht anders vermerkt wird, wurde mit einer Impulslänge von 180 μ s und einer Pausenlänge von 1800 μ s gearbeitet.

Wie schon in der Einführung erwähnt, ist die Spannungsversorgung der Beschleunigungslinse sehr kritisch. Die Belastung des Hochspannungsgerätes durch den Funken beträgt im Zeitmittel bis zu 100 μ A. Bei einem Verhältnis der Impuls- zur Pausenlänge von 1 : 10 fließt ein mittlerer Impulsstrom von 1 mA. Da jedoch der Ionenstrom des Funkens außerordentlich stark schwankt und Überhöhungen des Ionenstroms bis zum hundertfachen Mittelwert festzustellen sind, ist mit Kurzzeittelastungen von bis zu 100 mA zu rechnen. Es wurde deshalb ein Kaskadengenerator von 30 mA Leistung verwendet, der zusätzlich durch einen Kondensator von 1 μ F abgeblockt wurde. Dem Kaskadengenerator war über einen Regeltransformator ein Netzstabilisator von 1‰ maximaler Abweichung vorgeschaltet. Die Spannung des mittleren Linsenrohres wurde an einem Potentiometer abgegriffen, das auf den relativ hohen Querstrom von 4 mA ausgelegt worden war. Diese Spannung wurde nochmals durch einen Kondensator von 0,1 μ F gestützt.

An den Elektrodenkreis wurde ein Oszillograph angekoppelt, der es gestattete, sehr leicht Leistungskreis, Mischkreis und Oszillatorkreis auf den Elektrodenkreis abzustimmen. Die resultierende Frequenz betrug etwa 600 kHz. Der Oszillograph lieferte auch ein relatives Maß für die Funkenspannung, die durch die Anodenspannung der Leistungsröhre zwischen 0 und 100 kV variiert werden konnte, aber darüber hinaus vom Elektrodenabstand abhing.

2. Die Exposition der Photoplatte

Ein stets konstanter Teilstrom des in das magnetische Ablenkkfeld des Spektrographen eintretenden Ionenstrahles konnte an einem Monitor gemessen und über die Zeit integriert werden. Dadurch war es möglich, eine Serie von Aufnahmen gleicher Exposition auf die Photoplatte zu bringen. Auf eine Photoplatte konnten untereinander bis zu 15 Aufnahmen des Massenspektrums gesetzt werden. Das Massenspektrum umfaßte auf der Photoplatte einen Massenbereich im Verhältnis 1 : 11,5, also zum Beispiel die Massen 20 bis 230.

III. Die Auswertung der Spektren, Definitionen der verwendeten Begriffe

1. Die Auswertung der Photoplatte

Setzt man auf eine Photoplatte untereinander eine Serie gleichstarker Expositionen und variiert von Aufnahme zu Aufnahme die Beschleunigungsspan-

nung, so kann man nach dem Entwickeln der Photoplatte bereits mit bloßem Auge erkennen, daß die Linienschwärzungen einiger Elemente stark variieren, während die anderer Elemente konstant bleiben. Um die Befunde quantitativ auswerten zu können, müssen aus den Linienschwärzungen die Ionenstromanteile ermittelt werden, die die Schwärzungen verursacht haben. Dazu wurde zunächst für alle Linien photometrisch die Transparenz T gemessen. Für jede Platte wurde nun eine Schar von Transparenzkurven $T = f(\log d)$ für verschiedene Elemente aus den bekannten Isotopenhäufigkeiten konstruiert. (d ist ein Maß für die Teilchendichte und wird weiter unten näher erläutert.) Abb. 2 gibt drei solcher Transparenzkurven für die Massen 184, 64 und 32 auf der Platte 223 wieder.

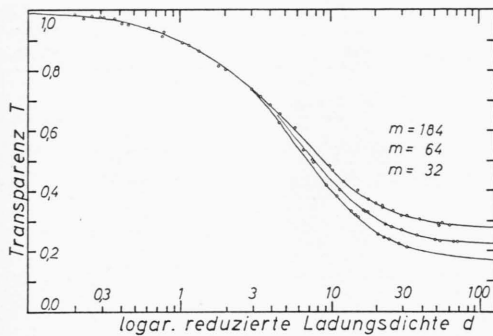


Abb. 2. Transparenzkurven $T = f(\log d)$ der Platte 223 (Ilford Q 1, Emulsionsnummer S 3750) für die Massen 184, 64 und 32. Die Transparenzkurven wurden konstruiert mit Hilfe der bekannten Isotopenhäufigkeiten des W^+ , Cu^+ und Cu^{2+} . Die Größe d ist die reduzierte Teilchendichte auf der Photoplatte, die noch mit der Empfindlichkeit korrigiert werden muß, um die wahre Teilchendichte zu ergeben.

Die Konstruktion der Transparenzkurven lehnt sich an ein Verfahren an, welches zuerst von MATTAUCH und EWALD⁶ angegeben und von DÖRNENBURG und HINTENBERGER⁷ erweitert wurde. Durch die bekannten Isotopenhäufigkeiten des Elementes, für das die Transparenzkurve konstruiert werden soll, sind immer einige Punkte der gesuchten Kurve in ihrer gegenseitigen Lage bekannt. Hat man auf der Platte verschiedene Aufnahmen, auf denen die Liniengruppen des betreffenden Elementes verschieden stark belichtet sind, so liefert jede Aufnahme eine solche Gruppe von Punkten. Überlappen sich die Kurvenstückchen genügend stark, die durch je eine Gruppe

von Punkten dargestellt werden, so kann man daraus die gesamte Transparenzkurve konstruieren, indem man die sich überlappenden Kurvenstücke zur Deckung bringt (z. B. mit Hilfe von Transparentpapier).

Die Größe d wurde von DÖRNENBURG⁷ als „reduzierte Teilchendichte“ bezeichnet. Diese „reduzierte Teilchendichte“ d ist proportional zur wirklichen Teilchendichte D , die im Schwärzungsmaximum einer Linie die Schwärzung der Photoplatte verursacht hat, jedoch selbst nicht gemessen werden konnte. Der Proportionalitätsfaktor ist für Ionen verschiedener Masse und Energie noch von der Empfindlichkeit der Photoplatte abhängig. Läßt man die Transparenzkurven verschiedener Massen im Bereich geringer Schwärzung aufeinanderfallen (wie in Abb. 2), so gilt für die „reduzierte Teilchendichte“ d

$$d = k e D, \quad (1)$$

wobei k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet, der nur noch von der Emulsion und den Entwicklungsbedingungen abhängt, D die wahre Teilchendichte dargestellt und

$$e = \lim_{S \rightarrow 0} \frac{dS}{dD} = - \lim_{T \rightarrow 1} \frac{1}{T} \frac{dT}{dD} \quad (2)$$

die photographische Empfindlichkeit der Photoplatte ist. Da der Proportionalitätsfaktor k unbekannt ist, weil keine absoluten Stromdichtemessungen möglich waren, ist es an Hand der Transparenzkurven nur möglich, den Quotienten der Teilchendichten zweier Linien zu bestimmen, nicht jedoch deren absolute Teilchendichte.

2. Berechnung der normierten Häufigkeiten

Mit Hilfe der Transparenzkurven $T = f(\log d)$ wurden die gemessenen Transparenzwerte T in die reduzierten Teilchendichten d umgerechnet. Aus den reduzierten Teilchendichten d auf der Photoplatte lassen sich die Quotienten der einzelnen Teilchenströme im Ionenstrahl berechnen. Da sich aus den Photoplatten immer nur die Quotienten zweier Teilchenströme berechnen lassen, sollen alle Teilchenströme der interessierenden Ionensorten auf den Strom der einfach geladenen Ionen des Hauptelementes (Mutterelement) in der verfunkten Probe bezogen werden. Der Quotient aus der Teilchenzahl

⁶ J. MATTAUCH u. H. EWALD, Z. Phys. **122**, 314 [1944].

⁷ E. DÖRNENBURG und HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **16 a**, 676 [1961].

der betrachteten n -fach geladenen Ionensorte des Elementes a zur Zahl der einfach geladenen Ionen des Hauptelementes h werde die „normierte Häufigkeit“ ${}_aH^{n+}$ genannt:

$${}_aH^{n+} = {}_aN^{n+}/{}_hN^+ \quad (3)$$

Die Werte ${}_aN^{n+}$ bzw. ${}_hN^+$ sind die während der Belichtungszeit im Ionenstrahl in das magnetische Ablenkfeld des Massenspektrographen transportierten Teilchenzahlen der n -fach geladenen Ionen des Elementes a bzw. der einfach geladenen Ionen des Hauptelementes h .

Zwischen der während der Belichtung transportierten Teilchenzahl ${}_aN^{n+}$ und der Teilchendichte D auf der Photoplate besteht folgender Zusammenhang:

$${}_aN^{n+} = b l D = \frac{b l d}{k e} \quad (4)$$

Die Größen b und l bedeuten dabei die Breiten und effektiven Längen der Linien auf der Photoplate, das Produkt $b l$ ist also die effektive Linienfläche. Für ein Element a mit mehreren Isotopen muß noch die Isotopenhäufigkeit h für die Ionen der ausgemessenen Linie m berücksichtigt werden:

$${}_aN^{n+} = \frac{{}_mb^{n+} \cdot {}_ml^{n+} \cdot {}_aD^{n+}}{{}_mh} = \frac{{}_mb^{n+} \cdot {}_ml^{n+} \cdot {}_ad^{n+}}{k \cdot {}_me^{n+} \cdot {}_ah} \quad (5)$$

Es bedeuten wie oben N die Teilchenzahl im Ionenstrom, b und l Breite und effektive Länge der Linien, D die Teilchendichte, h die Isotopenhäufigkeit und e die photographische Empfindlichkeit. Die eingeführten Indizes lehnen sich an die Symbolik bei der Bezeichnung der chemischen Elemente an: links oben steht die Masse der Linie, links unten das betreffende Element und rechts oben der Ionisierungszustand. Dabei sind alle Indizes weggelassen, von denen die betreffende Größe nicht abhängt. Es bedeutet also ${}_aD^{n+}$ die Teilchendichte D der n -fach geladenen Ionen der Masse m vom Element a .

Die Breite der Linien nimmt in Massenspektrographen nach MATTAUCH und HERZOG mit \sqrt{m} zu. Da die Linien n -fach geladener Ionen bei der Masse m/n erscheinen, ist die Linienbreite gleich:

$${}_mb^{n+} = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{m}{n}} \quad (6)$$

Hat der Massenspektrograph keine Fokussierung in

z -Richtung (Richtung der magnetischen Feldlinien), so nimmt die effektive Länge der Linien proportional zur Flugbahnlänge im Spektrographen vom Eintrittsspalt bis zur Linie auf der Photoplate zu. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrographen ist die Flugbahnlänge bei einer Einstellung des Massenbereiches auf die Massen 20 bis 230 gleich $(74 + 2,5\sqrt{m/n})$ cm. Dies entspricht einer Änderung der effektiven Länge der Linien längs der Platte von 32%. Diese Längenänderung der Linien wird allerdings auf der Photoplate nicht sichtbar, da hier alle Linienlängen durch eine Blende beschnitten werden. Die effektive Länge der Linie ist also:

$${}_ml^{n+} = \text{const} \cdot (74 + 2,5\sqrt{m/n}) \quad (7)$$

Die photographische Empfindlichkeit e der Photoplate hängt von der Masse m der Ionen und ihrer Energie E ab. Nach JANSEN⁸ gilt die Beziehung

$$e = \text{const} \cdot (E - E_0)/(m + m_0) \quad (8)$$

mit E_0 gleich etwa 1 keV und m_0 gleich etwa 30. Durch diese Beziehung werden auch die Meßwerte von RUDLOFF⁹ und von BURLEFINGER und EWALD¹⁰ recht gut wiedergegeben, wobei allerdings $m_0 = 4$ bzw. $m_0 = 10$ gilt. In dieser Arbeit wurde deshalb der mittlere Wert $m_0 = 10$ benutzt.

Mit Hilfe der Gln. (5), (6), (7) und (8) läßt sich die normierte Häufigkeit ${}_aH^{n+}$ der n -fach geladenen Ionen des Elementes a im Ionenstrahl numerisch berechnen. Bezeichnet man mit M die Masse des gemessenen Isotops des Hauptelementes h , so ist die normierte Häufigkeit H gleich:

$$\begin{aligned} {}_aH^{n+} &= \frac{{}_mb^{n+} \cdot {}_ml^{n+} \cdot {}_ad^{n+} \cdot {}_Me^+ \cdot {}_Mh}{{}_Mb^+ \cdot {}_Ml^+ \cdot {}_Md^+ \cdot {}_me^{n+} \cdot {}_mh} \\ &= \frac{\sqrt{m/n} (74 + 2,5\sqrt{m/n}) (E - E_0) (m + m_0) {}_Mh \cdot {}_ad^{n+}}{\sqrt{M} (74 + 2,5\sqrt{M}) (nE - E_0) (M + m_0) {}_mh \cdot {}_Md^+} \end{aligned} \quad (9)$$

Nach dieser Gleichung sind alle normierten Häufigkeiten in dieser Arbeit berechnet worden.

Im Massenspektrographen tritt bis zum Eintritt des Ionenstrahls in das magnetische Ablenkfeld keine Massendispersion auf. Von dem angebotenen Voltgeschwindigkeits-Spektrum der Ionen wird jedoch nur ein schmales Intervall von der Energieblende zwischen elektrischem und magnetischem Ab-

⁸ P. JANSEN, Dissertation, Mainz 1962.

⁹ W. RUDLOFF, Z. Naturforschg. **16 a**, 1263 [1961]; **17 a**, 414 [1962].

¹⁰ E. BURLEFINGER u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **16 a**, 430 [1961].

lenkfeld durchgelassen. Die normierten Häufigkeiten, die nach obiger Methode bestimmt werden, beziehen sich also nur auf denjenigen Anteil der Ionen, der in dem gemessenen Voltgeschwindigkeits-Intervall liegt. Bleibt die vom Massenspektrographen durchgelassene Voltgeschwindigkeit fest eingestellt, so werden nur Ionen durchgelassen, bei denen die Summe aus primärer Voltgeschwindigkeit und durchlaufenem Nachbeschleunigungs-Potential konstant und gleich der durchgelassenen Voltgeschwindigkeit ist. Durch Veränderung der Beschleunigungsspannung der Ionenquelle ist es daher möglich, die Änderung der normierten Häufigkeit mit der primären Voltgeschwindigkeit zu messen.

3. Die normierte Ionisierung

Die auf die einfach geladenen Ionen des Hauptelementes bezogenen Häufigkeiten der Ionen im Ionenstrom des Funkens werden durch zwei Faktoren bestimmt: Erstens hängen die Ionenhäufigkeiten von der Zusammensetzung des Elektrodenmaterials ab und zweitens wirken die Ionisierungsbedingungen im Funken auf die Ionenhäufigkeiten ein. Werden die Häufigkeiten der Ionensorten durch die Konzentration der betreffenden Elemente in der Untersuchungssubstanz dividiert, so erhält man eine Größe, die abgesehen von Matrix-Effekten nur noch von den Ionisierungseigenschaften des Funkens abhängt. Diese Größe werde „normierte Ionisierung“ g genannt:

$${}_a g^{n^+} = {}_a H^{n^+} \cdot \frac{{}_h N}{{}_a N} = \frac{{}_a N^{n^+} \cdot {}_h N}{{}_h N^{n^+} \cdot {}_a N} \quad (10)$$

Die normierte Ionisierung ${}_a g^{n^+}$ stellt die auf die einfach geladenen Ionen des Hauptelementes h bezogene Ionisierung des Elementes a dar. Das Verhältnis ${}_h N / {}_a N$ gibt das atomare Konzentrationsverhältnis der Elemente a und h in der Untersuchungssubstanz an. Stellt man sich unter den Zahlen ${}_h N$ und ${}_a N$ die Gesamtzahlen der im Funken abgetragenen Atome der Elemente h und a vor und unter ${}_h N^{n^+}$ und ${}_a N^{n^+}$ die Zahlen der gebildeten Ionen, so sieht man, daß die „normierte Ionisierung“ nichts anderes ist als der Quotient aus den mittleren Ionisierungswahrscheinlichkeiten der beiden Ionenarten im Funken. Das Wort „mittlere Ionisierungswahrscheinlichkeit“ soll andeuten, daß im Hochfrequenzfunken ein weites Spektrum verschiedener Ionisierungsprozesse und -Energien wahrscheinlich ist.

Es sei noch vermerkt, daß sich die hier eingeführte

Nomenklatur leicht auf die Bildung von mehratomigen Molekülionen erweitern läßt. Liegt ein Molekülion aus k gleichen Atomen vor, so kann wie in der chemischen Symbolik der Index k rechts unten angehängt werden. Es bedeutet dann also ${}_h H_k^{n^+}$ die normierte Häufigkeit eines einfach geladenen Molekülions aus k Atomen der Muttersubstanz h . Es sei hier vorweggenommen, daß Molekülionen in der überwiegenden Anzahl von Fällen nur von Atomen des Hauptelementes nachgewiesen werden können. In diesem Fall ist dann die normierte Häufigkeit ${}_h H_k^{n^+}$ auch gleich der „normierten Molekülbildung“ ${}_h g_k^{n^+}$, die entsprechend der „normierten Ionisierung“ eingeführt werden kann.

Leider konnten bei den vorliegenden Untersuchungen in nur wenigen Fällen die Absolutwerte der normierten Ionisierung bestimmt werden, weil keine vollständigen Analysen derjenigen Elektrodenmaterialien vorlagen, die sich als günstig erwiesen haben. (Für die vorliegenden Untersuchungen sind solche Substanzen günstig, die bei einer einzigen Belichtung eine große Anzahl von Linien verschiedener Elemente und Ionisierungszustände liefern, deren Schwärzung in den auswertbaren Bereich der Transparenzkurve fällt.) Dieser Mangel wiegt jedoch nicht zu schwer, da in dieser Arbeit in erster Linie die Änderung der Ionisierung mit den Funkenparametern interessierte.

Die Änderung der Ionisierung ist bei festen Konzentrationsverhältnissen in der Probe proportional zur Änderung der Häufigkeit. Diese wiederum ist für je eine Masse proportional zu dem Quotienten ${}_a d^{n^+} / {}_h d^{n^+}$ der reduzierten Teilchendichten, solange der eingestellte Massenbereich auf der Platte unverändert bleibt. Weil sich die Größen g , H und ${}_a d^{n^+} / {}_h d^{n^+}$ nur um konstante Faktoren unterscheiden, haben die Kurven $\log g = f(p)$, $\log H = f(p)$ und $\log ({}_a d^{n^+} / {}_h d^{n^+}) = f(p)$ alle die gleiche Form. (p soll einen beliebigen Funkenparameter darstellen.) Es ist deshalb nicht notwendig, die Analyse zu kennen, um über den Gang der normierten Ionisierung Aussagen zu machen.

Trotz des vorwiegenden Interesses für die Änderungen der normierten Ionisierung sind jedoch — soweit dieses möglich war — auch die Absolutwerte der normierten Ionisierung angegeben. In den Fällen, in denen es nicht möglich war, wurden die normierten Häufigkeiten angegeben, um eventuell durch eine spätere Bestimmung der Analysenwerte die absoluten normierten Ionisierungen berechnen zu können.

IV. Messungen

1. Der Funkenionenstrom in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung

In Abb. 3 ist der zeitlich gemittelte Funken-Ionenstrom am Monitor in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung wiedergegeben (ausgezogene Linie). Die Stromwerte wurden während der Aufnahmen 223 (+) und 224 (×) gemessen. Die Form der Kurve ist reproduzierbar. Gestrichelt eingezeichnet ist die Durchlaßkurve des Massenspektrographen für monoenergetische (thermische) Ionen.

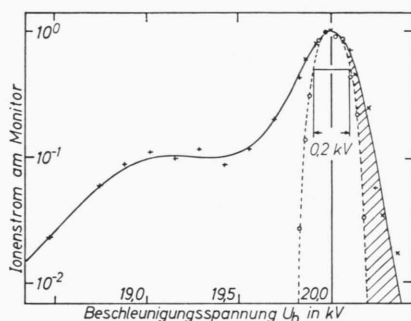


Abb. 3. Der zeitlich gemittelte Ionenstrom am Monitor (zwischen elektrischem und magnetischem Ablenkkfeld des Massenspektrographen) in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung während des Funkens. Die Daten stammen von den Aufnahmen 223 (+) und 224 (×). Der Verlauf der Kurve ist reproduzierbar. Gestrichelt eingezeichnet ist die Durchlaßkurve des Massenspektrographen für monoenergetische Ionen.

Diese wurden an einem Wolframbändchen erzeugt, welches zwischen den Elektrodenhaltern ohne jede Veränderung der Ionenquellen-Geometrie eingespannt war. Der Apparat ist auf eine Durchlaßenergie von 20,0 kV eingestellt, die Halbwertsbreite der Durchlaßkurve ist 200 V. Aus der Kurve des Funken-Ionenstromes geht hervor, daß die Ionen im Funken Voltgeschwindigkeiten bis zu über 1,5 kV erhalten; es konnten in anderen Versuchen Ionen bis zu 2,5 kV Voltgeschwindigkeit nachgewiesen werden. Die Form der Kurve gibt nicht unbedingt die primäre Voltgeschwindigkeits-Verteilung aller Ionen aus dem Funken richtig wieder, weil diese Verteilung durch die Form der verwendeten Beschleunigungslinse stark modifiziert wird. Die Linse fokussiert nur Ionen einer einzigen Energie genau auf den Eintrittsspalt

des Spektrographen und wirkt somit als Energiefilter. Aus der Form der Voltgeschwindigkeits-Verteilung am Monitor des Massenspektrographen ist eher anzunehmen, daß die nullenergetischen Ionen nur durch die Beschleunigungslinse stark bevorzugt werden.

Der schraffierte Ionenstromanteil rechts von der Durchlaßkurve stammt nicht aus dem Funken. Die Ionen können nicht die volle Beschleunigungsspannung durchlaufen haben und müssen etwa im Raum des ersten Rohres der Beschleunigungslinse entstanden sein. Diese Ionen werden wahrscheinlich durch Sekundärelektronen erzeugt, die in der Linse rückwärts beschleunigt worden sind. Versuche mit der Thermionen-Anordnung bestätigen dies. Legt man an das Wolframbändchen zwischen den Elektrodenhaltern eine Spannung so an, daß die thermischen Ionen nicht mehr in die Beschleunigungslinse gelangen können, so kann man immer noch einen um einige Zehnerpotenzen geringeren Ionenstrom am Monitor nachweisen. Eine Untersuchung dieses Ionenstromes ergab, daß neben den sonst allein nachweisbaren Ionen K^+ und Na^+ aus dem KBr auf dem Wolframbändchen jetzt in sehr starkem Maße Br^+ -Ionen erschienen, begleitet von CO^+ , Fe^+ , K_2^+ und Kohlenwasserstoffionen. Diese Ionen können nur durch Elektronenstoß entstanden sein.

Um Vergleiche mit anderen Ionenquellen zu ermöglichen, ist in Abb. 4 ein maßstabsgetreues Schema der Ionenquelle wiedergegeben.

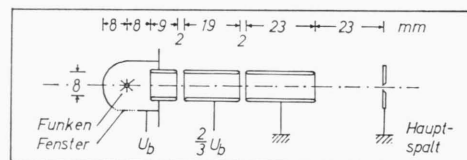


Abb. 4. Maßstabsgetreues Schema der Ionenquelle mit Funkenraum-Abschirmung, dreiteiliger Beschleunigungslinse und Eingangsspalt des Massenspektrographen.

2. Der Gang der normierten Ionisierung mit der Beschleunigungsspannung

In Abb. 5 wird der Gang der normierten Ionisierung mit der Beschleunigungsspannung für einige einfach geladene Ionen verschiedener Elemente der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W 1¹¹ gezeigt

¹¹ Die Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W 1 (Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf) hat folgende Analyse: 0,92% C; 0,19% Si; 3,90% Cr; 2,26% V; 0,25% Mn; 2,99% Co; 0,20% Cu; 1,04% Mo; 9,94% W. — Wir möchten

an dieser Stelle Herrn Dr. L. BROCKMANN für die freundliche Überlassung eines unzerspannten Reststückes der Probe danken.

(Platte 223). Die Probe Cr-Co-Mo-V-W 1 hat sich für diese Untersuchungen als sehr günstig erwiesen, da bei einer relativ kurzen Belichtungszeit die Schwärzungen einer großen Anzahl von Linien einfach und mehrfach geladener Ionen der verschiedensten Elemente in den auswertbaren Bereich der Transparenzkurve fallen. Das Mutterelement der Probe ist Eisen, die Ionisierung wurde deshalb auf $Fe g^+ = 1$ normiert. Die einzelnen Kurvenzüge wurden nach ihrer charakteristischen Gestalt geordnet in Ordinateurichtung gegeneinander verschoben aufgetragen, um ein übersichtliches Bild zu erhalten.

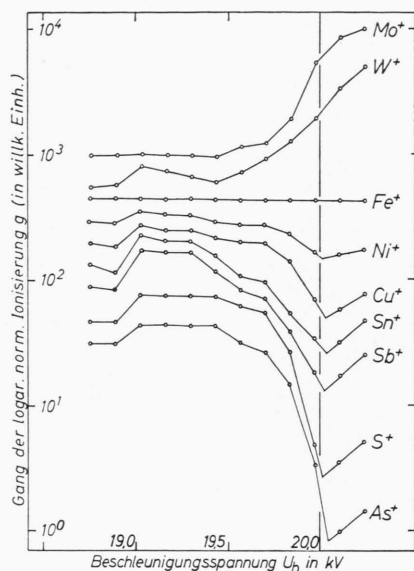


Abb. 5. Gang der normierten Ionisierung im Funken mit der Beschleunigungsspannung für einige einfach geladene Ionen verschiedener Elemente (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 223). Die einzelnen Kurven sind in Ordinateurichtung willkürlich verschoben aufgetragen.

Dieser Darstellung können also nicht die Absolutwerte der normierten Ionisierung entnommen werden. Die absoluten normierten Ionisierungen werden weiter unten in Abb. 13 wiedergegeben, soweit für die einzelnen Elemente chemische Analysen vorlagen. Für die übrigen Elemente werden in Tab. 1 die normierten Häufigkeiten angegeben.

Der Gang der normierten Ionisierung weist zwischen 19,0 und 19,5 kV je nach Element ein charakteristisches Maximum bzw. Minimum auf. Man sieht, daß eine Änderung der Beschleunigungsspannung von nur 500 V das relative Verhältnis der beiden extremen Elemente Molybdän und Arsen um einen

Faktor 300 zu ändern vermag, was zu starken Analysefehlern des Verfahrens führen kann. Die kleineren Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Kurven sind wahrscheinlich auf Änderungen der Ionisierung durch leicht variierende Elektrodenabstände zurückzuführen (siehe dazu den Abschn. IV, 9 über den Einfluß der Funkenspannung auf die normierte Ionisierung). Die Elektrodenabstände sind nur schwer konstant zu halten, da der Abbrand die Elektrodengeometrie relativ rasch ändert.

Im Abb. 6* ist ein Ausschnitt aus der Platte 223 gezeigt, der neben den W^{2+} -Ionen die beiden sich extrem ändernden Ionensorten Mo^+ und As^+ zeigt.

Der charakteristische Gang der normierten Ionisierung mit der Beschleunigungsspannung wird noch deutlicher bei den mehrfach geladenen Ionen. In Abb. 7 werden die mehrfach geladenen Ionen des Wolframs vorgestellt (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte

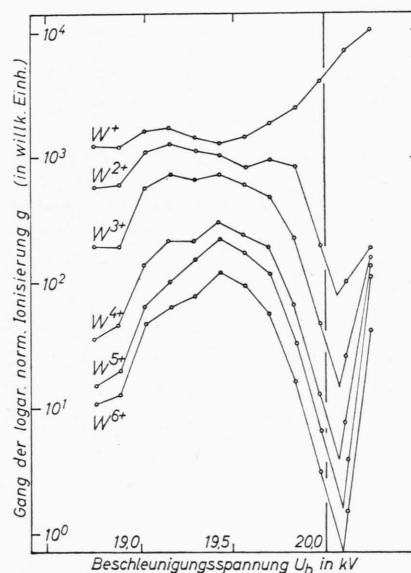


Abb. 7. Gang der normierten Ionisierung mit der Beschleunigungsspannung für die mehrfach geladenen Ionen des Wolframs (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 223). Die Kurven sind wieder in Ordinateurichtung verschoben aufgetragen.

223). Das Maximum wird mit zunehmendem Ionisationsgrad schärfer. Die einzelnen Kurvenzüge sind wieder der Übersichtlichkeit halber in Ordinateurichtung gegeneinander verschoben aufgetragen, so daß aus der relativen Lage der Kurven zueinander nichts über die Absolutwerte der normierten Ionisie-

* Abb. 6 auf Tafel S. 412 a.

rung ausgesagt werden kann. Die Absolutwerte können aus Tab. 2 entnommen werden. An späterer Stelle (Abb. 14) wird auch der Gang der normierten Ionisierung mit dem Ionisationsgrad des Wolframs gezeigt werden.

Das gleiche Verhalten wie die mehrfach ionisierten Wolframatome zeigen auch die mehrfach geladenen Ionen aller anderen untersuchten Elemente: Mo, Fe, Ni, Cu, As, Sb und Zn. Die Abb. 8 und 9 demonstrieren dieses Verhalten der mehrfach geladenen Ionen bei Eisen und Nickel (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 223).

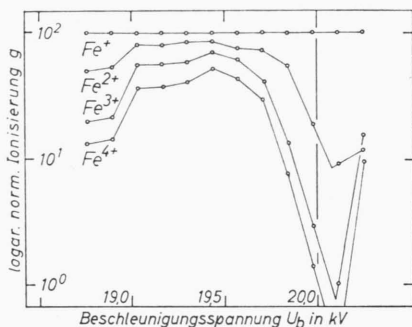


Abb. 8. Gang der normierten Ionisierung mit der Beschleunigungsspannung für die mehrfach geladenen Ionen des Eisens (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 223).

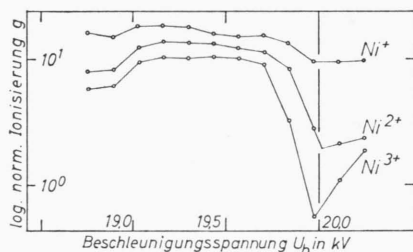


Abb. 9. Der Gang der normierten Ionisierung für die mehrfach geladenen Ionen des Nickels mit der Beschleunigungsspannung (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 223). Das gleiche Verhalten zeigen auch die mehrfach geladenen Ionen von Mo, Cu, As, Sb und Zn.

3. Der Gang der normierten Molekülbildung mit der Beschleunigungsspannung

Die normierte Molekülbildung zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung ganz ähnliche Kurvenbilder wie die normierte Ionisierung. Statt des Maximums, das besonders bei der mehrfachen Ionisierung auftritt, zeigt sich bei der Molekülbildung ein Minimum zwischen 19,0 und 19,5 kV. In Abb. 10 ist der Gang der normierten

Molekülbildung mit der Beschleunigungsspannung für Kohlenstoff wiedergegeben (Spektralkohle, Platte 226). Zum Vergleich ist der Gang der mehrfachen Ionisierung des Kohlenstoffs in das Diagramm mit eingetragen (Platte 231). Es fällt auf, daß die Maxima der mehrfachen Ionisierung an anderer Stelle liegen als die Minima der Molekülbildung, doch ist hier eine eindeutige Aussage noch nicht möglich, weil die Kurven aus zwei verschiedenen Platten gewonnen wurden.

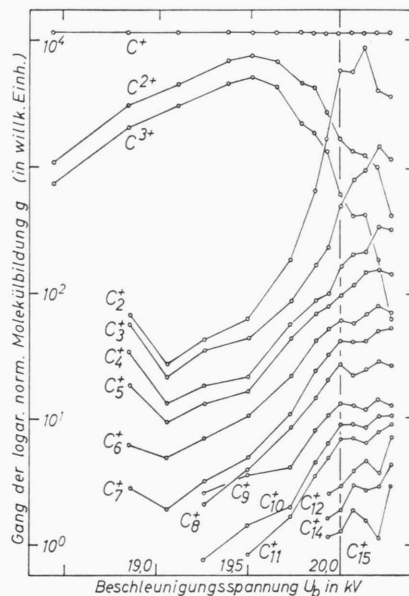


Abb. 10. Der Gang der normierten Molekülbildung des Kohlenstoffs mit der Beschleunigungsspannung (Spektralkohle, Platten 226 und 231).

Die einzelnen Kurvenzüge sind auch hier wieder nach Ionisationsgrad bzw. Molekülgröße geordnet in Ordinateurichtung gegeneinander verschoben aufgetragen, um ein klares Bild zu erhalten. Es können also dem Diagramm nicht die Absolutwerte der Molekülbildung entnommen werden; diese werden unten in einem eigenen Diagramm (Abb. 16) gezeigt werden.

4. Die Abtrennung der nicht im Funken entstandenen Ionen

Es wurde bereits in Abschn. IV, 1 darauf hingewiesen, daß die Ionen, die bei einer Beschleunigungsspannung größer als 20,2 kV noch durch den Massenspektrographen hindurchgelassen werden, nicht aus dem Funken stammen können, sondern in der

Gegend des ersten Linsenrohres durch Elektronenstoß gebildet werden. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch im Gang der normierten Ionisierung mit der Beschleunigungsspannung wider. Besonders bei den mehrfach geladenen Ionen tritt bei etwa 20,2 kV ein scharfes Minimum auf, welches die im Funken entstandenen Ionen von den in der Linse entstandenen trennt. Dieses Minimum ist in Abb. 11 nochmals an Hand einer genaueren Untersuchung gezeigt (Probe Cr-Co-Mo-V-W1, Platte 224). Die Trennung der beiden Entstehungsarten wird besonders bei den mehrfach geladenen Ionen sehr deutlich, zumal wenn man bedenkt, daß durch die Breite der Durchlaßkurve die beiden Flanken des Minimums um etwa 200 V zusammengerückt erscheinen müssen. Bei den einfach geladenen Ionen wird diese Trennung bei den Elementen As, S, Sb, Sn, Cu, Ni bis hin zum Fe in zunehmendem Maße verwischt.

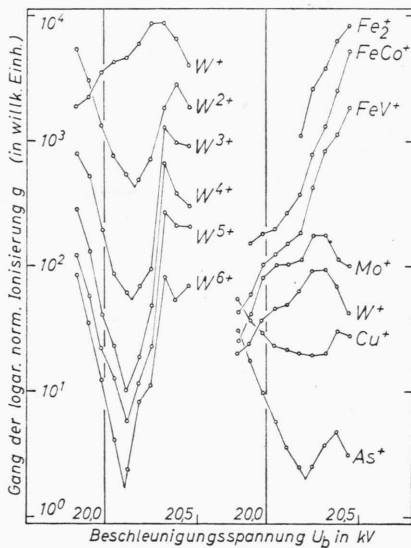


Abb. 11. Genauere Untersuchung der normierten Ionisierung im Bereich rechts von der Durchlaßkurve (siehe Abb. 3). Die Ionen, die bei Beschleunigungsspannungen größer als 20,2 kV gemessen wurden, stammen nicht aus dem Funken, sondern werden im Bereich des ersten Linsenrohres durch Elektronenstoß gebildet.

Bei Eisen selbst kann kein Minimum mehr auftauchen, da das Hauptelement Eisen als Ionisationsnormal benutzt wurde. Bei Wolfram, Molybdän und den Molekülen des Eisens und Kohlenstoffs schließen sich die Bereiche aneinander an, weil hier die normierte Ionisierung zu den Ionen hin, die mit der Voltgeschwindigkeit Null aus dem Funken kommen, bereits ansteigt.

5. Idealisiertes Schema des Ganges der normierten Ionisierung bzw. Molekülbildung

Trennt man die nicht im Funken entstandenen Ionen ab, so läßt sich ein grob idealisiertes Schema über den Zusammenhang der normierten Ionisierung mit der primären Voltgeschwindigkeit der Ionen, mit der sie aus dem Funken kommen, zeichnen. Dieses Schema ist in Abb. 12 gezeigt. Der Gang

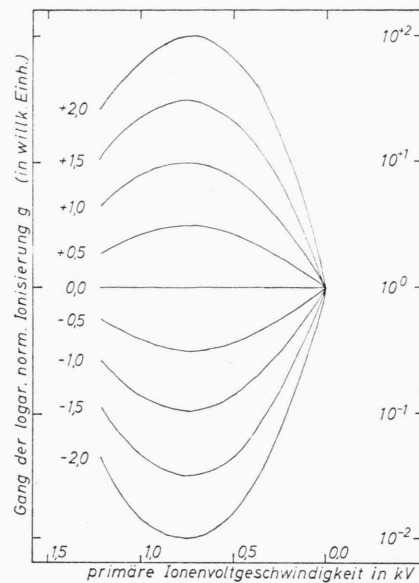


Abb. 12. Idealisiertes Schema über den Gang der normierten Ionisierung und Molekülbildung mit der primären Voltgeschwindigkeit, die die Ionen im Funken erhalten.

der normierten Ionisierung mit der Voltgeschwindigkeit ist dabei durch Parabelstücke angenähert, deren Form durch einen Kurvenparameter charakterisiert wird. Der Kurvenparameter p ist so gewählt, daß er in der logarithmischen Darstellung die Überhöhung des Ionisierungsmaximums über die Ionisierung der nullenergetischen Ionen angibt ($p = \log g_{\max} - \log g_0$). Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß dieser Parameter p nur die Form der Kurven bezeichnen soll, nicht aber deren Lage zum Ordinatenmaßstab. Es bleibt auch dabei die Frage offen, ob sich das Maximum in Abszissenrichtung verschiebt und ob diese Verschiebung mit dem Formparameter p in Zusammenhang steht.

Die Kurve $p = 0$ ist per definitionem die der einfach geladenen Ionen des Mutterelementes. Die Kurven einfach geladener Ionen anderer Elemente haben

Parameterwerte p , die in der Nähe von Null liegen. So liegen die Kurven der Ionen As^+ , S^+ , Zn^+ , Mg^+ , Sb^+ , Sn^+ , Ca^+ , Ni^+ , Ga^+ , Fe^+ , W^+ und Mo^+ der Probe Cr-Co-Mo-V-W 1 in der angegebenen Reihenfolge zwischen den Kurvenparametern $p = +1,5$ (As^+) und $p = -0,7$ (Mo^+). In der Spektralkohle liegen die Kurven der Ionen Si^+ , S^+ , Ca^+ , Ti^+ , V^+ , Fe^+ , Zr^+ , La^+ und Ce^+ alle um $p = -1,0$ herum.

Bei den mehrfach geladenen Ionen steigt der Kurvenparameter p mit wachsendem Ionisationsgrad an, so zum Beispiel beim Wolfram der Probe Cr-Co-Mo-V-W 1 von $p = -0,5$ für W^+ auf $p = +1,8$ für W^{6+} . Dieses Wachsen des Kurvenparameters p mit zunehmendem Ionisationsgrad wurde bei allen Elementen beobachtet, so zum Beispiel auch beim Vanadium in der Spektralkohle, wo die Kurve für V^+ durch den Parameter $p = -1,0$ und die Kurve für V^{2+} durch $p = +0,2$ beschrieben wird. Die Bildung der Molekülionen wird in dem Schema durch stärker negative Parameter beschrieben, so liegt der Gang der Molekülionen des Kohlenstoffs zwischen $p = -2,2$ (C_2^+) und $p = -1,0$ (C_5^+).

6. Die Absolutwerte der normierten Ionisierung für einfach geladene Ionen

Das idealisierte Schema in Abb. 12 gibt, wie schon beschrieben, nur den Gang der normierten Ionisierung mit der primären Voltgeschwindigkeit wieder, ohne etwas über die Absolutwerte auszusagen. In Abb. 13 sind nun für die einfach geladenen Ionen einiger Elemente – soweit chemische Analysenwerte vorlagen – die absoluten normierten Ionisierungen aufgetragen.

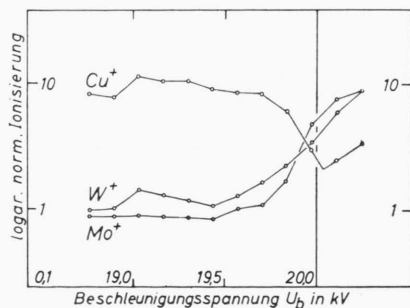


Abb. 13. Die Absolutwerte der normierten Ionisierung für die einfach geladenen Ionen der Elemente, für die chemische Analysenwerte vorlagen.

Um die Möglichkeit zu geben, die Absolutwerte der normierten Ionisierung weiterer Elemente zu berechnen, wenn weitere Analysenergebnisse vorlie-

gen, seien nachfolgend in Tab. 1 die normierten Häufigkeiten verschiedener Ionensorten der Probe Cr-Co-Mo-V-W 1 für eine feste Beschleunigungsspannung angegeben.

$n =$	1	2	3	4	5	6
S	1,52					
Fe	1000	200				
Ni	6,0	1,26	1,00			
Cu	17,0	3,9	1,32			
As	15,2	2,76				
Mo	5,4	0,80	0,52	0,68		
Sn	9,2	3,3				
Sb	2,14	0,44				
W	34	9,4	4,4	4,6	3,5	1,36

Tab. 1. Die normierten Häufigkeiten ${}_a\text{H}^{n+}$ verschiedener einfach und mehrfach geladener Ionen in der Probe Cr-Co-Mo-V-W 1 bei einer Beschleunigungsspannung von $U_b = 19,41$ kV (Platte 223). Die Häufigkeiten wurden in dieser Tabelle auf $\text{FeH}^+ = 1000$ normiert. Die doppelt geladenen Ionen sind bei dieser Beschleunigungsspannung um einen Faktor 3,6 bis 6 seltener als die einfach geladenen.

7. Die normierte Ionisierung in Abhängigkeit vom Ionisationsgrad

In Abb. 14 ist der Gang der normierten Ionisierung des Wolframs mit dem Ionisationsgrad für verschiedene Beschleunigungsspannungen aufgetragen. Die einzelnen Kurvenzüge sind nach den Beschleunigungsspannungen geordnet untereinander verschoben gezeichnet worden, so daß man die absoluten Ionisierungen nur in Verbindung mit den Abb. 7 und 13 entnehmen kann. In Tab. 2 sind deshalb zusätzlich die Absolutwerte der normierten Ionisierung angegeben.

n	1	2	3	4	5	6
U_b in kV						
20,25	6200	32	30	76	74	14,8
20,11	5800	22	9,4	5,2	2,0	0,70
19,97	3800	52	12,4	9,8	5,6	1,42
19,83	1780	166	46	40	22	6,6
19,69	1360	196	98	118	84	23
19,55	1040	166	124	144	120	38
19,41	860	196	138	166	136	44
19,27	980	204	126	114	94	28
19,13	1180	250	144	124	68	24
18,99	1080	200	102	74	38	16,2
18,85	1040	142	46	34	17,0	6,6
18,71	1040	138	50	26	13,0	5,2

Tab. 2. Die normierten Ionisierungen w_g^{n+} der n -fach geladenen Wolfram-Ionen aus der Probe Cr-Co-Mo-V-W 1 (Platte 223). Die Normierung ist in dieser Tabelle auf $\text{FeH}^+ = 1000$ bezogen. Der Gang der Ionisierung mit der Beschleunigungsspannung U_b ist in Abb. 7, der Gang der Ionisierung mit dem Ionisationsgrad n ist in Abb. 14 wiedergegeben.

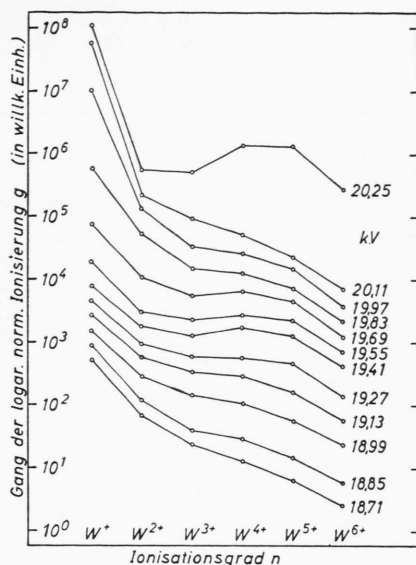


Abb. 14. Der Gang der normierten Ionisierung mit dem Ionisationsgrad der gebildeten Ionen für Wolfram (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 223).

In Abb. 14 wird wiederum deutlich, daß diejenigen Ionen, die bei einer Beschleunigungsspannung $U_b > 20,2$ kV entstehen, durch einen anderen Entstehungsmechanismus ausgelöst werden. Bei den Ionen, die aus dem Funken stammen ($U_b < 20,2$ kV), fällt auf, daß die Steigung der Kurvenzüge sich systematisch mit der Beschleunigungsspannung ändert. Bei 19,5 kV sind die Häufigkeiten der gebildeten Ionen deutlich zugunsten höherer Ionisationsgrade verschoben. Um diesen Gang besonders zu veranschaulichen, sind in Abb. 15 die Quotienten wg^{5+}/wg^{2+} der normierten Ionisierungen über der

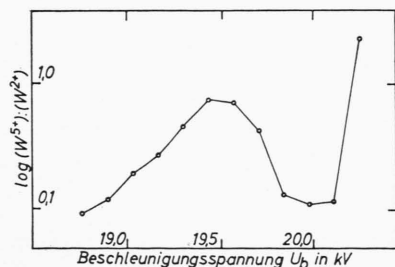


Abb. 15. Das Häufigkeitsverhältnis (W^{5+}):(W^{2+}) in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 223).

Beschleunigungsspannung gesondert aufgetragen. Dieser Quotient weist bei 19,5 kV ein scharfes Maximum auf. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß die Ionen, die mit etwa 500 V aus dem Funken kommen, durch relativ hochenergetische Prozesse gebildet worden sein müssen.

8. Die normierte Molekülbildung in Abhängigkeit von der Molekülgröße

In Abb. 16 ist die normierte Molekülbildung des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Molekülgröße gezeigt. Es besteht ein alternierender Häufigkeitsverlauf der Ionen von C_1^+ bis C_9^+ , der von C_{10}^+ an in eine Vierer-Periodizität übergeht. Dieser Verlauf ist besonders von DÖRNENBURG und HINTENBERGER¹² untersucht worden und in einer neueren Arbeit¹³ in seinem qualitativen Verhalten durch ein von PITZER und CLEMENTI¹⁴ berechnetes Modell der quantenmechanischen Elektronenzustände gedeutet worden.

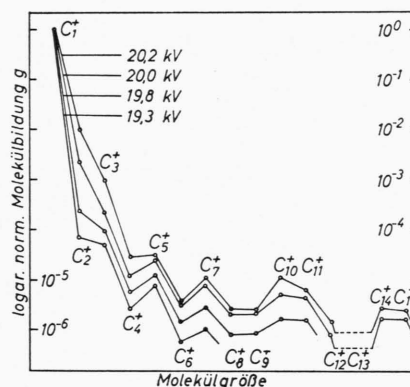


Abb. 16. Die Absolutwerte der normierten Molekülbildung des Kohlenstoffs für vier verschiedene Beschleunigungsspannungen (Spektralkohle, Platte 226).

Diese Kurve der Molekülbildung hängt in ihrem quantitativen Verlauf ebenfalls von der Beschleunigungsspannung ab. So ändert sich das Konzentrationsverhältnis (C_1^+):(C_2^+) mit der Beschleunigungsspannung um mehr als zwei Zehnerpotenzen. Gegenläufig dazu, jedoch nicht so stark, ändern sich die Häufigkeitsverhältnisse (C_2^+):(C_3^+) und (C_4^+):(C_5^+), während die Verhältnisse (C_3^+):(C_4^+) und (C_5^+):(C_6^+) annähernd konstant bleiben. Sieht man vom Verhältnis (C_1^+):(C_2^+) ab, so wird der Verlauf der

¹² E. DÖRNENBURG u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **14 a**, 765 [1959].

¹³ E. DÖRNENBURG, H. HINTENBERGER u. J. FRANZEN, Z. Naturforschg. **16 a**, 532 [1961].

¹⁴ K. S. PITZER u. E. CLEMENTI, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4477 [1959].

Molekülbildung von C_2^+ bis C_8^+ mit wachsender primärer Ionenvoltgeschwindigkeit deutlich flacher, das heißt, die Häufigkeiten der Kohlenstoffmoleküle verschieben sich zugunsten größerer Moleküle. Eine in diesem Sinne flachere Kurve entspricht nach den Berechnungen von PITZER und CLEMENTI einem Verteilungsgleichgewicht der Moleküle bei einer höheren Temperatur des Kohlenstoffdampfes.

Die starken Änderungen der Molekülbildung im Bereich kleiner Moleküle erklären auch die großen Schwankungen in den Messungen der relativen Häufigkeiten, die DÖRNNENBURG⁷ in diesem Gebiet fand. Sie erklären weiter einige Diskrepanzen, die zwischen den Messungen von DÖRNNENBURG und denen von BAUN und FISCHER¹⁵ bestehen.

9. Die normierte Ionisierung in Abhängigkeit von der Funkenspannung

In Abb. 17 ist schließlich der Gang der normierten Ionisierung mit wachsender Funkenspannung für einige einfach geladene Ionen verschiedener Elemente und für die mehrfach geladenen Ionen des Wolframs gezeigt (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 222). Die Abhängigkeit wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 19,55 kV gemessen, um Ein-

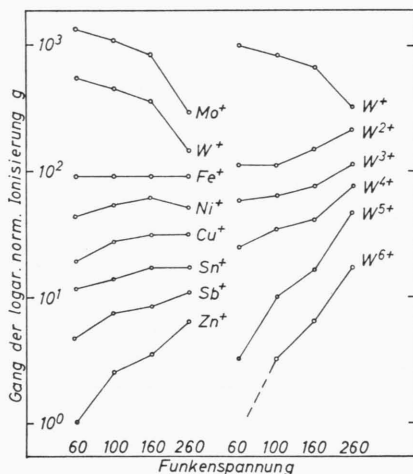


Abb. 17. Der Gang der normierten Ionisierung mit der Funkenspannung für einige einfach geladene Ionen verschiedener Elemente und für die mehrfach geladenen Ionen des Wolframs. Die Funkenspannung ist in relativen Einheiten angegeben. Sie wurde geändert durch gleichzeitige Variation der Leistung des Hochfrequenz-Generators und des Elektrodenabstandes (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 222). Die Abhängigkeit wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 19,55 kV gemessen.

¹⁵ W. L. BAUN u. D. W. FISCHER, J. Chem. Phys. 35, 1518 [1961].

flüsse von einer Variation der Beschleunigungsspannung klein zu halten. Messungen bei anderen Beschleunigungsspannungen zwischen 19,5 und 20,0 kV konnten leider nicht ausgewertet werden, weil die Meßwerte stets zu stark schwankten.

Es springt bei diesem Diagramm ins Auge, daß sich die einzelnen Kurvenzüge nach ihrer Steigung in die gleiche Reihenfolge bringen lassen, die die Kurven der normierten Ionisierung in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung in den Abb. 5 und 7 zeigen. Die Abhängigkeit für As^+ konnte leider nicht gemessen werden, da sich die Linien zu stark in der Sättigungsschwärzung befanden; doch zeigten Wiederholungsmessungen, daß sich die Kurve wie erwartet als steilste Kurve an das Zn^+ anschließt.

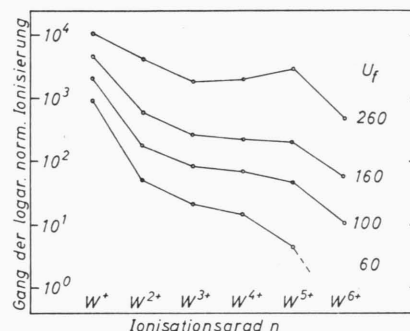


Abb. 18. Der Gang der normierten Ionisierung mit dem Ionisationsgrad des Wolframs für vier verschiedene Funkenspannungen U_f (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 222). Mit zunehmender Funkenspannung verschiebt sich die Häufigkeit der gebildeten Ionen zugunsten höherer Ionisationsgrade.

Abb. 18 zeigt den Gang der normierten Ionisierung mit dem Ionisationsgrad des Wolframs für die vier Funkenspannungen U_f , die schon in Abb. 17 verwendet wurden (Probe Cr-Co-Mo-V-W 1, Platte 222). Man sieht in diesem Diagramm sehr deutlich, wie sich die Häufigkeiten der Wolframionen mit steigender Funkenspannung zugunsten höherer Ionisationsgrade verschieben. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß bei höherer Funkenspannung auch die mittleren Energien der an den Ionisationsprozessen beteiligten Teilchen höher sind.

Die Funkenspannung wurde während dieser Aufnahme dadurch erhöht, daß gleichzeitig die Anodenspannung der Leistungsröhre im Hochfrequenzgenerator und der Elektrodenabstand vergrößert wurden. Nur in diesem Fall zeigt der in den Funkenkreis eingekoppelte Oszillograph, mit dem die Funkenspannung gemessen wurde, eine Erhöhung der Spannung an. Erhöht man nur die Leistung des Hoch-

frequenzgenerators, ohne den Elektrodenabstand zu vergrößern, so bleibt auch die Funkenspannung konstant. Eine Messung der normierten Ionisierung in Abhängigkeit von der Leistung des Hochfrequenzgenerators allein bei konstantem Elektrodenabstand zeigte keine meßbare Veränderung.

Die Abhängigkeit der normierten Ionisierung von der Impulslänge und der Pausenlänge des Multivibrators im Hochfrequenzgenerator wurde ebenfalls untersucht; im Bereich der Impulslängen von 20 bis 200 μ s und der Pausenlängen von 200 bis 2000 μ s wurde keine meßbare Veränderung der normierten Ionisierungen gefunden.

V. Schluß

Alle Meßergebnisse dieser Arbeit beziehen sich nur auf wenige Meßplatten, um ein möglichst homogenes Untersuchungsmaterial für die verschiedenen Abhängigkeiten zur Verfügung zu haben. Es soll deshalb darauf hingewiesen werden, daß alle Ergebnisse sich als reproduzierbar erwiesen. Die Abhängigkeit der Ionisierung von der Beschleunigungsspannung ist auch bereits an anderen Apparaten qualitativ nachgeprüft worden¹⁶.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind besonders für das Analysenverfahren mit der Hochfrequenzionenquelle wichtig. Eine sehr genaue Stabilisierung und gute Reproduzierbarkeit der Beschleunigungsspan-

nung erweist sich als notwendig, desgleichen eine gute Regelung des Elektrodenabstandes. Da diese Forderungen nur mit hohem apparativem Aufwand zu erfüllen sind, erscheint der Hochfrequenzfunke in nicht mehr so starkem Maße als ideale Ionenquelle für Festkörperanalysen wie bisher. Es soll deshalb an dieser Stelle auf eine in diesem Institut entwickelte Gleichstrom-Abreißfunken-Ionenquelle¹⁷ hingewiesen werden. Diese erfordert einen nur geringen apparativen Aufwand und zeigt nach bisherigen Erfahrungen eine wesentlich höhere Reproduzierbarkeit der Analysen.

In der nachstehenden Arbeit¹⁸ werden die vorliegenden Messungen durch die Vorgänge im Funken erklärt werden. An Hand oszillographischer Untersuchungen kann gezeigt werden, daß der Hochfrequenzfunke aus einer Folge von Überschlägen besteht. Durch ein Modell der Ionenbeschleunigung im Hochfrequenzfeld des Funkens können die Voltgeschwindigkeiten, mit denen die Ionen den Funken verlassen, mit dem Entstehungsort der Ionen und der Entstehungszeit in bezug auf den Überschlag verknüpft werden. Dadurch wird die Abhängigkeit der normierten Ionisierung von der Beschleunigungsspannung auf örtlich und zeitlich verschiedene Ionisierungs-Bedingungen im Überschlag zurückgeführt.

Für einen großen Teil der Photometer- und Auswertungsarbeiten möchten wir Fräulein H. HARASIN herzlich danken.

¹⁶ Wir danken Herrn Dr. AULINGER (Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplebeck) für eine Bestätigung des Effektes der Beschleunigungsspannungs-Abhängigkeit an einem Massenspektrographen MS 7 der Associated Electrical Industries (AEI), Manchester. Ferner hatten wir selbst Gelegenheit, den Effekt an einem Massenspektrographen

Modell 21-110 der Consolidated Electrodynamic Corporation (CEC) nachzuweisen. Wir danken Herrn LOSSAU (CEC Frankfurt, Neue Mainzer Str. 14-16) für diese Möglichkeit.

¹⁷ K. D. SCHUY u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **18 a**, 95 [1963].

¹⁸ J. FRANZEN, Z. Naturforschg. **18 a**, 410 [1963]; nachstehend.