

the formulae derived by SAXENA, DAVE and PARDESHI⁵ for the general case and by SAXENA and DAVE²⁻⁴ for the limiting cases will be satisfactory and dependable in accuracy because these are based on a well defined approximation scheme. If the value of M is somewhat higher slightly modified versions of these formulae given by SAXENA and JOSHI^{6,7} may be employed. When the value of M becomes still larger ($\geq 1/4$) these formulae will not be always adequate and we suggest the use of simpler formulae given by eqs. (1) to (6) of this paper for the various

types of binary mixtures. Some caution is required in the use of these formulae as their derivation is based on an empirical assumption i.e. the non-diagonal elements are smaller than the diagonal elements of CHAPMAN-COWLING determinants. Calculations performed so far support this viewpoint. If this approximation is valid for a particular system and its value of M is also low the doubly approximated formulae given by eqs. (1) and (7) to (11) of this paper will be the simplest and hence most preferable for use.

Massenspektrometrische Untersuchung der Feldionisation von Wasserdampf an Spitzen aus Wolfram, Platin und Iridium^{1,2}

Von W. A. SCHMIDT

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

(Z. Naturforschg. **19 a**, 318—327 [1964]; eingegangen am 23. November 1963)

Mit einem Feldionisations-Massenspektrometer wurden die Ionen registriert, die sich an Spitzen aus W, Pt, Ir bilden, wenn H_2O -Dampf in die Ionenquelle eingelassen wird. Die Ionenströme setzten oberhalb einer für das jeweilige System charakteristischen Grenzfeldstärke sprunghaft ein (W-Spitze/ H_2O : 20 MV/cm, Ir-Spitze/ H_2O : 51 MV/cm, Pt-Spitze/ H_2O : 61 MV/cm). Die Feldstärkeabhängigkeit der Spektren wurde systematisch gemessen (Spitze jeweils auf Zimmertemperatur). Beim System W/ H_2O traten neben den schon bekannten Ionenarten $H_3O^+ \cdot (H_2O)_n$, $n=0, 1, 2, 3$ Ionen von Wolframoxiden in verschiedenen Oxydations- und Ionisierungsstufen mit und ohne angelagerte H_2O -Moleküle auf. Bei Pt/ H_2O und Ir/ H_2O wurden bei der Einsatzfeldstärke die Ionen $H_3O^+ \cdot (H_2O)_n$, $n=0, 1, 2$ gemessen. Bei höheren Feldstärken traten zusätzlich H_2O^+ und O_2^+ auf, hingegen keine Metalloxydionen.

Es wird gezeigt, daß der sprunghafte Ionenstromereinsatz durch die Existenz einer für den Tunnel-effekt notwendigen Abstandsbedingung hervorgerufen sein könnte. Bereits bei der Einsatzfeldstärke liegen die Ionisierungswahrscheinlichkeiten von H_2O in der Nähe von eins. Der Reaktionsmechanismus bei der Feldionisation des H_2O , das nach den experimentellen Ergebnissen als mehrmolekulare Adsorptionsschicht die Spitzen bedeckt, sowie die Intensitätsabhängigkeit der einzelnen Ionenarten von der Feldstärke werden diskutiert.

Der Gedanke, die an einer Spitze unter dem Einfluß hoher elektrischer Felder gebildeten Ionen massenspektrometrisch zu untersuchen, ist etwa gleichzeitig an drei verschiedenen Stellen aufgetreten³⁻⁵.

Bei den zum Zeitpunkt der Themenstellung (1959) schon vorliegenden, mit dem Massenspektrometer durchgeführten Feldionisierungsuntersuchungen wurden ausschließlich Spitzen aus Wolfram benutzt, wobei der Spitze allein die Funktion einer felderzeugenden Elektrode beigegeben wurde⁶⁻⁸. Mit der vorliegenden Arbeit sollte entschieden werden, ob im Feldionen-Massenspektrum Ionenarten angezeigt

werden, deren Existenz auf einen Einfluß des Spitzenmaterials zurückzuführen ist. Über die an Wolfram-Spitzen gebildeten Feldionen von Wasserdampf lagen bereits Messungen von BECKEY⁸ vor. Diese Messungen wurden in verschiedener Richtung erweitert und mit Messungen, die bei Verwendung von Platin- und Iridium-Spitzen erhalten wurden, verglichen.

A. Versuchsdurchführung

Es wurde ein 60° -Sektorfeld-Massenspektrometer benutzt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher als Detektor. Die Feldemissions-Ionenquelle war eine fo-

¹ W. A. SCHMIDT, Phys. Verh. **12**, 71 [1961].

² W. A. SCHMIDT, Dissertation, Freie Universität Berlin 1962.

³ E. W. MÜLLER⁷, vgl. auch Zitat¹⁴.

⁴ M. G. INGRAM u. R. GOMER, J. Chem. Phys. **22**, 1279 [1954].

⁵ M. DRECHSLER, DBP Nr. 954 105, angem. am 2. 7. 1954.

⁶ M. G. INGRAM u. R. GOMER, Z. Naturforschg. **10 a**, 863 [1955].

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

⁸ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **14 a**, 712 [1959].



kussierende Anordnung. Ihre Konstruktion erlaubte es, vor dem Einschalten der Ionenemission ein Elektronenbild der Spitze auf einem Leuchtschirm zu beobachten und FOWLER-NORDHEIM-Kennlinien aufzunehmen. Auf diese Weise konnte sowohl die Orientierung und Rein-

Vakuum einen Teil ihres Kristallwassers leicht ab. Die erhaltenen Spektren zeigten, daß der auf diese Weise erzeugte Wasserdampf außerordentlich rein war.

Bei sämtlichen weiter unten beschriebenen Messungen befand sich die jeweils verwendete Spitze auf Zimmertemperatur.

B. Ergebnisse

1. Messungen über das Verhalten des totalen Ionenstromes

Vor Beginn der Untersuchungen über die FI-Massenspektren des Wassers wurden in einer getrennten Anordnung, ähnlich einem Feldionen-Mikroskop, Strom-Spannungs-Kennlinien der Feldionenemission von H₂O an Wolfram- und Platin-Spitzen gemessen. Dabei zeigte sich, daß oberhalb einer für das jeweilige System charakteristischen Grenzfeldstärke der Ionenstrom sprunghaft einsetzt. Für diese Werte, die im folgenden mit Einsatzfeldstärken bezeichnet werden, ergaben sich als Mittelwerte beim System W/H₂O 20 MV/cm, beim System Pt/H₂O 61 MV/cm und beim System Ir/H₂O 51 MV/cm pro cm*, wobei der Fehler etwa ±15% beträgt. Fehlerquellen ergeben sich im wesentlichen bei der Bestimmung des Spitzenradius sowie der Spitzen-

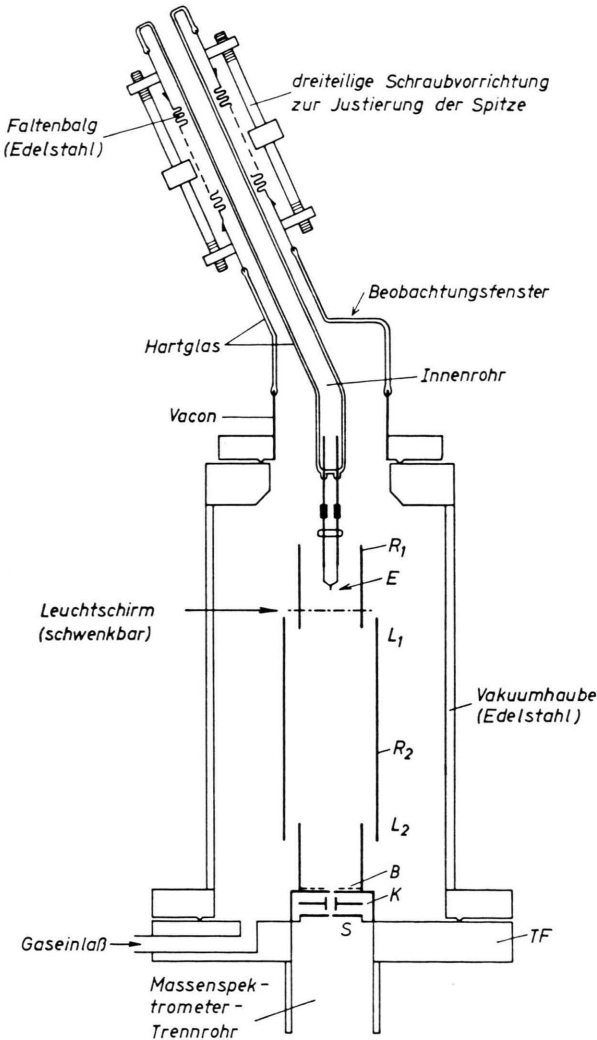


Abb. 1. Feldemissions-Ionenquelle (vereinfacht dargestellt). E: Emissionsspitze; L₁, L₂: Rohrlinsen, davon L₁ Verzögerungslinse, L₂ Beschleunigungslinse; B: Lochblende, Öffnung 1 mm Ø; S: Lochblende, Öffnung 0,3 mm Ø; K: Ablenk-kondensator zur Feinjustierung des Ionenstrahles; Spannungszuführungen auf dem Umfang der Vakuumhaube verteilt (nicht eingezeichnet). Potentiale für Ionenemission: E: 2 bis 5 kV positiv, R₁: 5 bis 15 kV negativ, R₂: 1,6 bis 4 kV positiv, B, S geerdet, K: ≈ 100 V ± 50 V positiv.

heit des Spitzenkristalls festgestellt als auch Spitzenradius und Feldstärke ermittelt werden. In Abb. 1 ist die verwendete Feldemissions-Ionenquelle gezeigt.

Im Gaseinlaßsystem wurden CuSO₄ · 5 H₂O-Kristalle als Quelle für H₂O-Dampf benutzt. Diese geben im

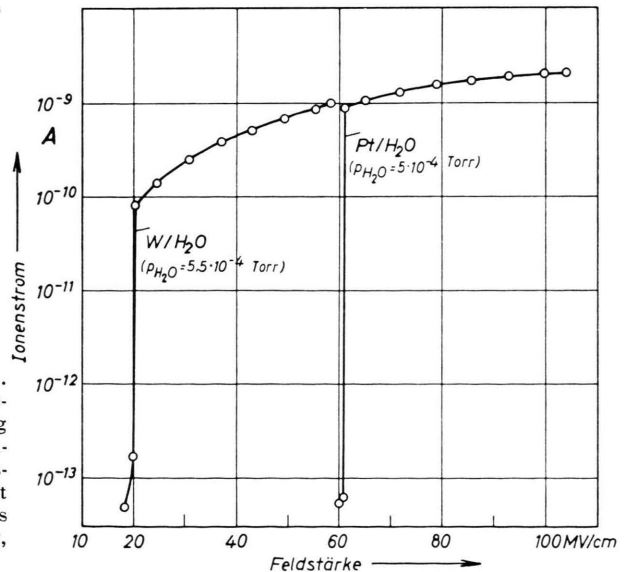


Abb. 2. Totaler Ionenstrom in Abhängigkeit von der Feldstärke für die Systeme W/H₂O und Pt/H₂O, Spitzenradius für W 2700 Å, für Pt 2300 Å.

* Der Wert für Ir/H₂O wurde aus massenspektrometrischen Messungen ermittelt.

form. Die Schwankungen der Werte für die Einsatzspannung betragen bei derselben Spitze nur $\pm 5\%$.

Abb. 2 zeigt für W/H_2O und Pt/H_2O den Verlauf des totalen Ionenstromes als Funktion der Feldstärke. Die Kurven können miteinander verglichen werden, da die den totalen Ionenstrom beeinflussenden Parameter wie Druck, Spitzenradius und Temperatur [siehe Gl. (2)] etwa übereinstimmen. Man erkennt, daß der Ionenstrom bei seinem steilen Anstieg im Falle des Wolfram etwa 3 und im Falle des Platin etwa 4 Zehnerpotenzen durchläuft. Im weiteren Verlauf steigt der Ionenstrom bei Wolfram stärker an als bei Platin.

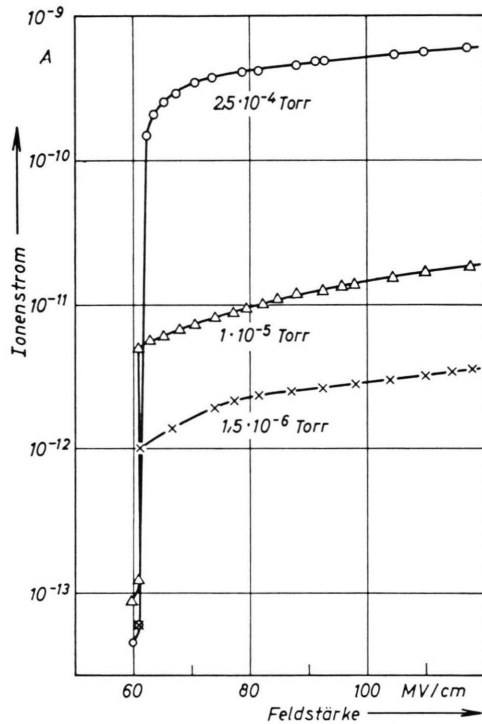


Abb. 3. Totaler Ionenstrom für das System Pt/H_2O als Funktion der Feldstärke bei drei verschiedenen H_2O -Drucken.

Abb. 3 zeigt, daß für Platin die Einsatzfeldstärke im Druckintervall $1,5 \cdot 10^{-6}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr vom H_2O -Druck unabhängig ist.

Aus Abb. 4 geht hervor, daß die Ionenstromintensität im Sättigungsbereich etwa proportional zum H_2O -Druck ist.

Der in Abb. 2 und 3 senkrecht eingezeichnete Einsatz des Ionenstromes ist, wie in Abb. 5 dargestellt, zeitabhängig. Ein konstanter Strom, d. h. ein stationäres Gleichgewicht, wird erst nach etwa 60 Sek. erreicht. Für beide Systeme besteht die gleiche Zeitabhängigkeit.

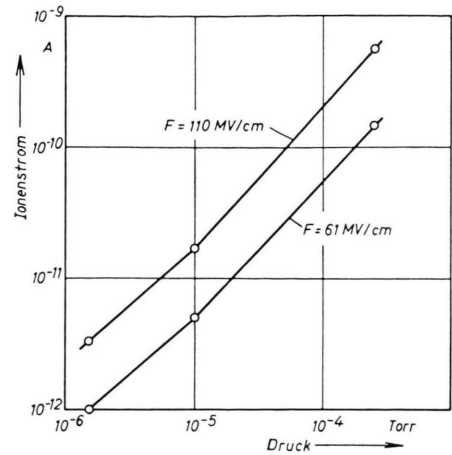


Abb. 4. Totaler Ionenstrom als Funktion des H_2O -Druckes für zwei verschiedene Feldstärken (Pt/H_2O).

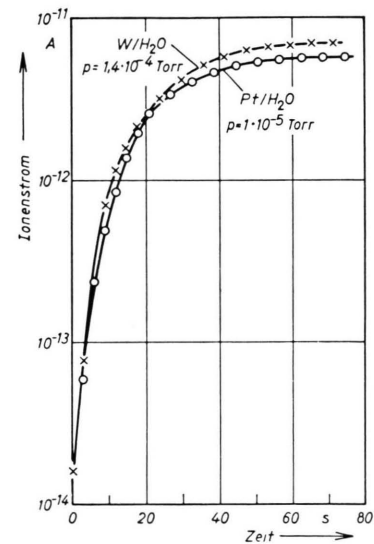


Abb. 5. Zeitabhängigkeit des totalen Ionenstromes bei der Einsatzfeldstärke für die Systeme W/H_2O und Pt/H_2O .

Wurde nach erfolgtem Ionenstromeinsatz die Feldstärke unter die Einsatzfeldstärke vermindert, so nahm bei W/H_2O der Ionenstrom im Vergleich zur relativ kurzen Anstiegszeit nur sehr langsam ab. Bei einer Verringerung der Feldstärke um 8,5% wurden für den Abfall des Ionenstromes von $3,7 \cdot 10^{-13}$ A bis $6 \cdot 10^{-14}$ A 37 Min. gemessen, während der Anstieg für denselben Strombereich etwa 10 Sek. erforderte. Dagegen ergab sich für Pt/H_2O bei einer 7-proz. Verringerung der Feldstärke für den Bereich $7 \cdot 10^{-10}$ A bis $2 \cdot 10^{-12}$ A die wesentlich kürzere Zeit von etwa 1,5 Min.

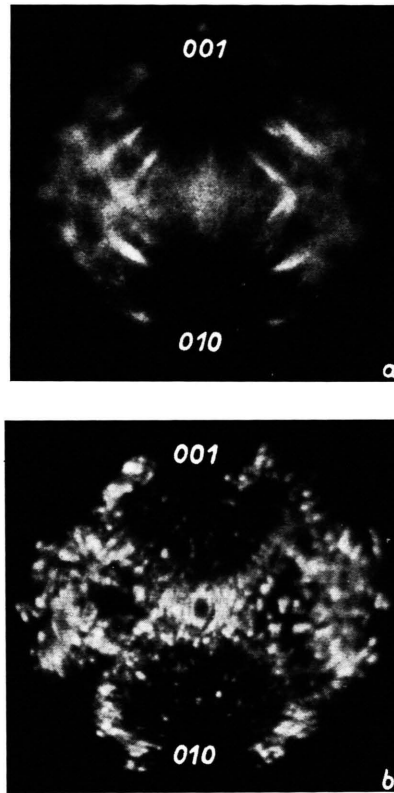


Abb. 7. Oberflächenzustand einer Wolframspitze, abgebildet im Feldionenmikroskop. a) Füllgas Wasserdampf, $p=1 \cdot 10^{-3}$ Torr, Spitzentemperatur $\approx 80^\circ\text{K}$. Bei Zimmertemperatur ist das Bild noch diffuser und zeitlich veränderlich; b) dieselbe Oberfläche wie bei a), nachdem der Wasserdampf abgepumpt und Wasserstoff als Füllgas verwendet wurde; $p=1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr, Spitzentemperatur $\approx 80^\circ\text{K}$.

2. Das FI-Massenspektrum beim System W/H₂O

In Bestätigung von BECKEY's Ergebnissen wurden die Ionen H₃O⁺·(H₂O)_n, n = 0, 1, 2, 3, geringe Intensitäten von H₂O⁺ (H₂O⁺/H₃O⁺ ≤ 10⁻⁴) sowie keine OH⁺-Ionen nachgewiesen. Abb. 6 zeigt den In-

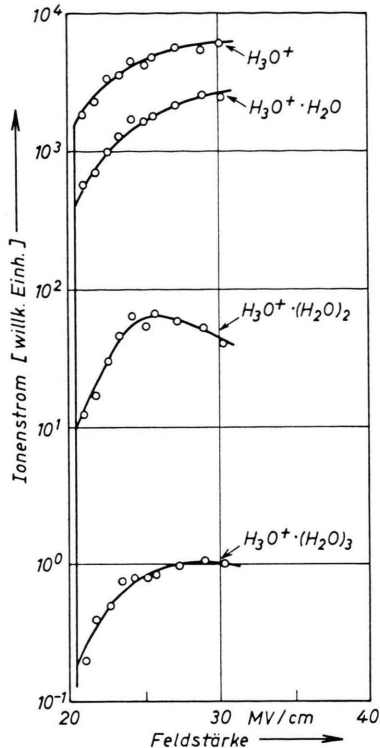


Abb. 6. Intensitätsverlauf der Linien des Wasserspektrums in Abhängigkeit von der Feldstärke (F_{plan}) für das System W/H₂O, $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-4}$ Torr, W-Spitze [011]-orientiert.

tensitätsverlauf für diese Ionenarten in Abhängigkeit von der Feldstärke. Sie gibt aus weiter unten genannten Gründen die Intensitätsverhältnisse nur in unmittelbarer Nähe der Einsatzfeldstärke richtig wieder.

Darüber hinaus wurden jedoch noch zahlreiche Ionenarten im höheren Massenbereich gefunden. Hier liegt ein Zusammenhang mit einer Beobachtung von MULSON und MÜLLER⁹ vor, die im Feldionenmikroskop bei Vorhandensein von Wasserdampf einen dauernden Abbau der Wolfram-Spitze feststellten. Es sollte sich bei diesem Abbau entweder

um Wolfram selbst oder um Wolframverbindungen handeln. Tab. 1 enthält die massenspektrometrische Analyse. Sie zeigt, daß der Abbau in Form von Wolframoxydionen in verschiedenen Oxydations- und Ionisierungsstufen mit und ohne angelagerte Wassermoleküle erfolgt. Die Tabelle enthält Ionen aus zwei bei verschiedener Feldstärke aufgenommenen Spektren. Das erste Spektrum wurde bei etwa 22 MV/cm, das zweite bei etwa 30 MV/cm erhalten. Diese Feldstärkewerte gelten für die vor der Messung durch Tempern verrundete Spitzenoberfläche (F_{plan}). Spektrum 1 wurde bis zur Massenzahl 720 gemessen, während Spektrum 2, das bei einer größeren Ionenbeschleunigungsspannung aufgenommen wurde, aus apparativen Gründen nur bis zur Massenzahl 345 gemessen werden konnte. Infolge zu geringer Auflösung in dem relativ hohen Massenbereich waren die W-Isotope nicht voneinander getrennt, sondern bildeten jeweils zusammenhängende Liniengruppen. Der Fehler bei der Bestimmung der Massenzahl liegt durchweg bei etwa ±1%. Auffällig ist, daß die Ionen der Suboxyde erst bei der höheren Feldstärke gefunden wurden. Es ist anzunehmen, daß WO₂ und WO eine stärkere Bindung zum W-Gitter besitzen als WO₃, weswegen sie erst bei der höheren Feldstärke verdampfen.

Die Beobachtung, daß der sprunghafte Ionenstromereinsatz bei 20 MV/cm nur dann reproduzierbar gemessen werden konnte, wenn von einer durch Tempern verrundeten Spitzenoberfläche ausgegangen wurde, gab zu der Vermutung Anlaß, daß der Abbau von Wolframoxyd starke Aufrauungen der Oberfläche, daneben aber, insgesamt betrachtet, eine laufende Feldstärkeabnahme zur Folge hat. Als Beweis für die Oberflächenaufrauung zeigt Abb. 7 * Feldionenmikroskop-Bilder einer Wolfram-Spitze, an der Ionisierung von H₂O stattfindet (Abb. 7 a) bzw. stattgefunden hat (Abb. 7 b). Vergleicht man Abb. 7 b mit einem Wasserstoff-Ionenbild bei Normalbedingungen¹⁰, so sind insbesondere in der Umgebung der {111}-Flächen starke Aufrauungen zu erkennen. Die an diesen Rauigkeiten herrschenden höheren Lokalfeldstärken sind sowohl für die Feldverdampfung der W-Oxyde als auch für die Feldionisierung des Wassers maßgebend.

⁹ J. F. MULSON u. E. W. MÜLLER, 6th Field Emission Symposium, Washington, D.C. 1959.

* Abb. 7 a, b auf Tafel S. 320 a.

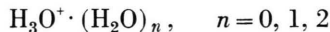
¹⁰ T. C. CLEMENTS u. E. W. MÜLLER, J. Chem. Phys. 37, 2684 [1962].

Einfach gelad. Ionen	Häufigkeit [Skt.] Spektrum		Zweifach gelad. Ionen	Häufigkeit [Skt.] Spektrum		Dreifach gelad. Ionen	Häufigkeit [Skt.] Spektrum	
	1	2		1	2		1	2
WO ⁺		0,7	WO ₂ ⁺⁺		0,7	(4WO ₂ · H ₂ O) ⁺⁺⁺		1,5
WO ₂ ⁺		0,7	WO ₃ ⁺⁺		3	4WO ₃ ⁺⁺⁺	1,2	15,0
WO ₃ ⁺	1,2	29	(WO ₃ · H ₂ O) ⁺⁺		3	(4WO ₃ · H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,5	2,5
(WO ₃ · H ₂ O) ⁺	1,5	8,5	(WO ₃ · 4H ₂ O) ⁺⁺		0,7	(4WO ₃ · 2H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,3	
(WO ₃ · 2H ₂ O) ⁺	0,6	1,8				(4WO ₃ · 5H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,5	
(WO ₃ · 3H ₂ O) ⁺	0,3	2,5	(WO ₃ · WO ₂) ⁺⁺	0,5	4,0			
(WO ₃ · 4H ₂ O) ⁺	0,6	7,5	(2WO ₃ · H ₂ O) ⁺⁺	1,4	15,0	5WO ₃ ⁺⁺⁺	0,5	
2WO ₃ ⁺	1,1		3WO ₃ ⁺⁺	0,95		(5WO ₃ · H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,5	
(2WO ₃ · H ₂ O) ⁺	0,3		(3WO ₃ · H ₂ O) ⁺⁺	0,8		(5WO ₃ · 2H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,4	
(2WO ₃ · 2H ₂ O) ⁺	0,3		(3WO ₃ · 2H ₂ O) ⁺⁺	0,4		(5WO ₃ · 3H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,5	
(2WO ₃ · 3H ₂ O) ⁺	0,3		(3WO ₃ · 3H ₂ O) ⁺⁺	0,4		(5WO ₃ · 4H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,5	
(2WO ₃ · 4H ₂ O) ⁺	0,3		(3WO ₃ · 4H ₂ O) ⁺⁺	0,5				
3WO ₃ ⁺	0,4		(4WO ₂ · 3H ₂ O) ⁺⁺	0,8				
(3WO ₃ · H ₂ O) ⁺	0,3		(4WO ₃ · H ₂ O) ⁺⁺	0,65				
			(4WO ₃ · 3H ₂ O) ⁺⁺	1,0				
			(5WO ₂ · H ₂ O) ⁺⁺	0,8				
			5WO ₃ ⁺⁺	0,3				
			(5WO ₃ · H ₂ O) ⁺⁺	0,6				
			(5WO ₃ · 2H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,2				
			(5WO ₃ · 4H ₂ O) ⁺⁺⁺	0,3				

Tab. 1. Wolframoxydionen, die bei der Feldionisation von H₂O an einer Wolfram-Spitze neben den in Abb. 6 genannten Ionen auftreten. Spektrum 1 bei $F_{\text{plan}} \approx 22$ MV/cm, Spektrum 2 bei $F_{\text{plan}} \approx 30$ MV/cm. Die Häufigkeiten [Skt.] sind in der gleichen Einheit wie in Abb. 6 eingetragen; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-4}$ Torr.

3. Das FI-Massenspektrum bei den Systemen Pt/H₂O und Ir/H₂O

Bei der Einsatzfeldstärke traten die Ionen



auf. $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ wurde nicht nachgewiesen. Im Vergleich zum System W/H₂O traten mit zunehmender Feldstärke in immer stärkerem Maße H₂O⁺-Ionen auf. Außerdem konnten O₂⁺-Ionen ebenso mit zunehmender Feldstärke stark ansteigend gemessen werden. Hingegen wurden Platinoxidionen in keiner Form nachgewiesen. Daher waren auch keine nennenswerten Aufrauungsprozesse zu erwarten, was durch die gute Reproduzierbarkeit der gemessenen Einsatzfeldstärken ohne besonderes Tempern der Spitze zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen bestätigt werden konnte.

Abb. 8 zeigt für das System Pt/H₂O den Intensitätsverlauf für die gefundenen Ionenarten in Abhängigkeit von der Feldstärke. Die H₃O⁺-Intensität erreicht bereits bei der Einsatzfeldstärke fast einen Sättigungswert und ändert sich bei Erhöhung der Feldstärke nur schwach, während die Intensitäten der Ionen H₃O⁺ · (H₂O) und H₃O⁺ · (H₂O)₂ mit steigender Feldstärke stark abfallen. H₂O⁺ und O₂⁺ stei-

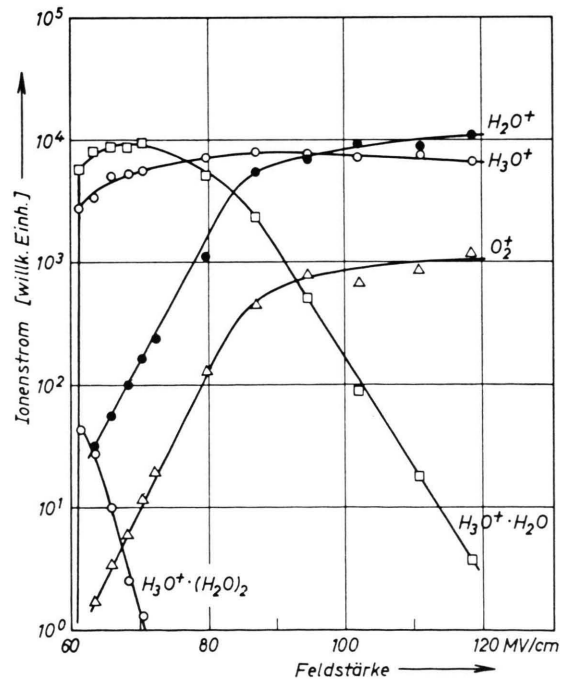


Abb. 8. Intensitätsverlauf der Linien des Wasserspektrums in Abhängigkeit von der Feldstärke für das System Pt/H₂O, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$ Torr, Pt-Spitzen [001]- bzw. [111]-orientiert.

gen zwischen 61 MV/cm und 80 MV/cm stark an und streben bei höheren Feldstärken Sättigungswerten zu.

Die Intensitätsverteilung der Ionenarten beim System Ir/H₂O zeigt im Vergleich zu Pt/H₂O ein analoges Verhalten bis auf die etwas niedrigere Einsatzfeldstärke.

C. Diskussion

1. Deutungsvorschlag für den sprunghaften Ionenstromesinsatz

Einerseits folgt aus den FI-Massenspektren des Wassers sowohl hinsichtlich der Art der Ionen und des druckproportionalen Verhaltens ihrer Intensitäten als auch aus den fast feldstärkeunabhängigen Linienprofilen, daß die Ionenbildung innerhalb einer Adsorptionsschicht und nicht im Gasraum stattfinden muß⁸. Andererseits existiert für die Ionisierung unter dem Einfluß hoher elektrischer Felder (Tunnelleffekt) eine notwendige Bedingung, wonach ein aus einem Molekül austunnelndes Elektron mindestens bis zum FERMI-Niveau des Metalls angehoben werden muß, damit es ins Metall eintreten kann. Daraus ergibt sich folgende Näherungsformel für den Abstand x_{\min} von der Metalloberfläche, den ein Molekül mindestens haben muß, um ionisiert zu werden^{6, 11}:

$$x_{\min} \approx \frac{I - \varphi}{e F} \text{ cm} \quad (1)$$

(I = Ionisierungsenergie in eV, φ = Elektronenaus-

trittsarbeit des Metalls in eV, F = Feldstärke in V/cm.) Gl. (1) gilt für den Fall der Ionisierung von Teilchen aus der Gasphase. Im Falle der Ionenentstehung innerhalb einer mehr als monomolekularen, dielektrischen Adsorptionsschicht haben GOMER¹² und BECKEY¹³ darauf hingewiesen, daß einerseits die Ionisierungsspannung adsorbierter Moleküle um den Faktor $1/\epsilon^2$ herabgesetzt sein sollte und andererseits die Feldstärke innerhalb der Schicht um den Faktor $1/\epsilon$ kleiner ist als außerhalb der Schicht. ϵ bedeutet die Dielektrizitätskonstante bei der entsprechenden Feldstärke. Gl. (1) geht dann über in

$$x'_{\min} \approx \frac{I/\epsilon^2 - \varphi}{e F/\epsilon} \text{ cm} \quad (1a)$$

Es kann mit GOMER¹² angenommen werden, daß die Schichtdicken nach erfolgtem Ionenstromesinsatz mit dem Wert von x'_{\min} übereinstimmen, da für Moleküle, die im Abstand x'_{\min} und darüber auf einer Metalloberfläche adsorbiert sind, sowohl infolge ihrer großen Verweilzeit im Gebiet hoher Feldstärke als auch durch die im Vergleich zur Feldstärke stärker herabgesetzte Ionisierungsspannung eine sehr große Ionisierungswahrscheinlichkeit besteht.

Tab. 2 zeigt einen Vergleich der Zahl der H₂O-Moleküle, die auf eine Emissionsspitze vom Radius r beim Druck p_0 und der Feldstärke F auftreten, mit der Zahl der H₂O-Moleküle, die sich mit der Annahme entsprechender Reaktionsgleichungen aus der Zahl der emittierten Ionen ergibt. Die zuerst genannte Zahl ergibt sich aus einer von MÜLLER mitgeteilten Beziehung¹⁴

System	r Å	p_0 Torr	F V/cm	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ in s ⁻¹		Ionisierungswahrscheinlichkeit
				berechnet aus n_{Ion}	berechnet aus Gl. (2)	
(W/H ₂ O)	9800	$2 \cdot 10^{-4}$	0	—	$1,16 \cdot 10^{10}$	—
			$2 \cdot 10^7$	$7,62 \cdot 10^8$	$4,68 \cdot 10^{10}$	$\sim 1/60$
			$3 \cdot 10^7$	$3,53 \cdot 10^9$	$6,60 \cdot 10^{10}$	$\sim 1/20$
(Ir/H ₂ O)	2300	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0	—	$4,46 \cdot 10^8$	—
			$5,1 \cdot 10^7$	$3,07 \cdot 10^9$	$4,06 \cdot 10^9$	~ 1
			$9,5 \cdot 10^7$	$4,39 \cdot 10^9$	$6,75 \cdot 10^9$	~ 1
(Pt/H ₂ O)	1550	$1 \cdot 10^{-4}$	0	—	$1,60 \cdot 10^8$	—
			$6,1 \cdot 10^7$	$3,85 \cdot 10^9$	$1,73 \cdot 10^9$	~ 1
			$1,2 \cdot 10^8$	$3,60 \cdot 10^9$	$3,48 \cdot 10^9$	~ 1

Tab. 2. Ionisierungswahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Feldstärken, ermittelt aus einem Vergleich der Zahl der pro sec auf die Emissionsspitze auftretenden H₂O-Moleküle [nach Gl. (2)] mit der Zahl der H₂O-Moleküle, die sich aus den gemessenen Ionen ergibt.

¹¹ E. W. MÜLLER, Z. Naturforschg. **11 a**, 88 [1956].

¹² R. GOMER, Field Emission and Field Ionization, Harvard Univ. Press 1961, S 82.

¹³ H. D. BECKEY, private Mitteilung.

¹⁴ E. W. MÜLLER, Adv. Electr. Electron Physics **13**, 83 [1960].

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_0}{\sqrt{2} \pi m k T} 4 \pi r^2 \left[1 + \frac{\mu F + \alpha/2 \cdot F^2}{k T} \right] \quad (2)$$

(μ = Dipolmoment, α = Polarisierbarkeit). Man entnimmt der letzten Spalte der Tabelle, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeiten tatsächlich in der Nähe von eins liegen.

Solange jedoch für entsprechend kleine Feldstärken noch kein x'_{min} -Wert innerhalb der Adsorptionsschicht existiert, werden adsorbierte Moleküle nicht ionisiert werden können. Eine Ionisierung von H_2O in der Gasphase ist, abgesehen von den eingangs des Abschnittes genannten Gründen, erst bei Feldstärken oberhalb 100 MV/cm mit steilem, aber nicht sprunghaftem Anstieg zu erwarten (vgl. in ⁷ wegen $I_{\text{O}_2} \approx I_{\text{H}_2\text{O}}$ den Ionenstromverlauf für O_2). Der hier bei viel kleineren Feldstärken gefundene sprunghafte Ionenstromereinsatz wird demnach so verstanden, daß die Ionisierung in der Adsorptionsschicht bei derjenigen kritischen Feldstärke beginnt, von der ab die Bedingung $x'_{\text{min}} \approx d$ (d = Dicke der Adsorptionsschicht) erfüllt ist, und zwar mit der genannten sehr großen Ionisierungswahrscheinlichkeit. Der Ionenstrom kann im Anschluß an diesen einleitenden Schritt nicht wieder zum Stillstand kommen, weil infolge der Störung des Adsorptionsgleichgewichts durch die Ionenemission laufend neue, aus dem Gasraum bzw. vom Schaft der Spitze kommende H_2O -Moleküle nachgeliefert werden.

Wenig befriedigend sind bisher Versuche geblieben, die bei den verschiedenen Systemen gemessenen unterschiedlichen Einsatzfeldstärken zu erklären. Folgende Hypothese ist zu erwägen: Führt man eine Abschätzung für die in Gl. (1 a) auftretende DK durch ² und setzt voraus, daß dieser Wert im Bereich der Einsatzfeldstärken (20 MV/cm bis 61 MV/cm) konstant ist, so ergeben sich mit den φ -Werten reiner Oberflächen und den gemessenen F -Werten für W, Ir, Pt unterschiedliche x'_{min} -Werte, die in folgendem Verhältnis zueinander stehen:

$$x'_{\text{min}}(\text{W}) : x'_{\text{min}}(\text{Ir}) : x'_{\text{min}}(\text{Pt}) = 4,2 : 1,4 : 1.$$

Auf Grund der angenommenen Deutung für den sprunghaften Ionenstromereinsatz sollten die H_2O -Schichtdicken in derselben Weise unterschiedlich sein. Die Einsatzfeldstärken wären unter diesen Voraussetzungen von φ und d abhängig.

Eine weitere, wenn auch von einem extremen Standpunkt ausgehende Hypothese beruht auf der Annahme, daß sich vor dem Ionenstromereinsatz bei Wolfram unter dem Einfluß von H_2O sowie dem Feld lokale Rauigkeiten ausgebildet haben, während dies bei Pt und Ir geringer oder gar nicht der Fall ist. Die lokalen Einsatzfeldstärken wären dann bei den drei untersuchten

Systemen gleich, und die gemessenen unterschiedlichen Feldstärkewerte ergeben sich lediglich durch Unterschiede im Feldfaktor (Grob-Fein-Faktor). Folgende, hier nachgetragene Beobachtung steht jedoch nicht mit der genannten Annahme in Einklang: Wenn bei $\text{W}/\text{H}_2\text{O}$ zur Messung der Feldstärkeabhängigkeit des Ionenstromes eine Emissionsspitze verwendet wurde, deren Oberfläche infolge eines vorausgegangenen Versuchs durch Abbauprozesse aufgeraut war, so erfolgte der sprunghafte Ionenstromereinsatz nicht in einem einheitlichen Anstieg, sondern es traten bei Feldstärken kleiner als 20 MV/cm mehrere kleine Sprungstellen auf. Dieses Verhalten wurde nicht beobachtet, wenn die W-Spitze durch Tempern verrundet war.

Der beim System $\text{W}/\text{H}_2\text{O}$ beobachtete sehr langsame Abfall des Ionenstromes nach Unterschreiten der Einsatzfeldstärke erklärt sich durch die bei der Ionisierung eingetretenen Abbauprozesse der Spitzenoberfläche. An den dadurch gebildeten Rauigkeiten entstehen größere Lokalfeldstärken, die zu kleineren lokalen x'_{min} -Werten führen. Je nach Anzahl und Größe der Rauigkeiten werden lokal x'_{min} -Werte innerhalb der Schicht existieren, die eine Fortsetzung der Ionisierung, wenn auch mit geringerer Intensität, ermöglichen.

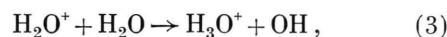
Zur Prüfung der obigen Hypothesen wäre mindestens noch die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Einsatzfeldstärke notwendig; hierüber liegen aber keine Messungen vor. Die endliche Zeit, die der Anstieg des Ionenstromes bei der Einsatzfeldstärke in Anspruch nimmt, bleibt unerklärt; es fehlt die Kenntnis von Parametern, die ihn beeinflussen.

2. Reaktionsmechanismus bei der Feldionisierung von H_2O an Wolfram, Platin und Iridium

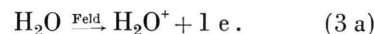
Der Vergleich der bei den einzelnen Systemen gemessenen Ionenarten zeigt, daß bei $\text{W}/\text{H}_2\text{O}$ ein Abbau der Metalloberfläche in Form von Oxyden stattfindet, während dies bei $\text{Pt}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ir}/\text{H}_2\text{O}$ nicht der Fall ist. Weiterhin unterscheiden sich $\text{W}/\text{H}_2\text{O}$ von $\text{Pt}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ir}/\text{H}_2\text{O}$ in der Intensität von H_2O^+ und im Auftreten von O_2^+ . Allen drei Systemen gemeinsam ist das Entstehen der Ionen $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (bei $\text{Pt}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ir}/\text{H}_2\text{O}$ nur bis $n = 2$).

Für den Bildungsmechanismus von H_3O^+ existieren bereits zwei Vorschläge ^{8, 15}:

I. H_3O^+ bildet sich innerhalb der Adsorptionsschicht durch eine Ionen-Molekül-Reaktion:

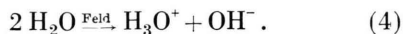


wobei primär ein H_2O^+ durch Tunneleffekt gebildet wird:



¹⁵ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. 15 a, 822 [1960].

II. H_3O^+ bildet sich innerhalb der Adsorptionsschicht durch sogenannte Felddissoziation (ON-SAGER¹⁶):



Nachfolgend lagert das nach Gl. (3) oder (4) gebildete H_3O^+ über Wasserstoff-Brückenbindungen H_2O -Moleküle an, wobei die Ionen $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ entstehen.

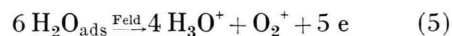
Um zu entscheiden, welcher von beiden Mechanismen den tatsächlichen Reaktionsverlauf wiedergibt, wurde versucht, die nach Gl. (4) zu erwartenden OH^- -Ionen nachzuweisen. Bei der entsprechenden Messung wurden keine OH^- -Ionen gefunden. Aus dieser Tatsache könnte man den Schluß ziehen, daß die ONSAGER-Theorie unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht anwendbar ist. Ganz eindeutig ist diese Schlußfolgerung jedoch nicht, da unter Umständen ein Elektron aus dem OH^- -Ion austunneln kann, bevor das OH^- -Ion desorbiert wird. Falls die H_3O^+ -Bildungsreaktion nach Mechanismus II abläuft, sollte die Ionenemission dann einsetzen, wenn die durch das äußere Feld auf die in der Adsorptionsschicht bereits vorhandenen Ionen ausgeübte Kraft größer oder gleich der Bindungsenergie der Ionen ist. Entsprechend den gemessenen Einsatzfeldstärken wäre demnach die Bindungsenergie von H_3O^+ auf Wolfram kleiner als auf Platin bzw. Iridium. Aus dem Vergleich der Sauerstoffaffinitäten für W und Pt sollte jedoch eher ein umgekehrtes Verhalten folgen. Der Betrag von H_3O^+ -Ionen, die im vorliegenden Falle durch Felddissoziation gebildet werden könnten, scheint daher zumindest den geringeren Anteil der insgesamt gebildeten auszumachen.

Im Falle der positiven Spitze sollten sich, ganz gleich nach welchem Mechanismus die H_3O^+ -Bildung erfolgt, in großer Zahl OH^- -Radikale in der Adsorptionsschicht anreichern. OH^- -Ionen konnten bei keinem der untersuchten Systeme gemessen werden. Naheliegend ist daher die Annahme, daß die OH^- -Radikale innerhalb der Schicht zu H_2O und naszierendem Sauerstoff rekombinieren.

Bei $\text{W}/\text{H}_2\text{O}$ reagiert der naszierende Sauerstoff mit der Metalloberfläche. Es bilden sich W-Oxyde, die unter Feldeinfluß abgebaut werden.

Bei $\text{Pt}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ir}/\text{H}_2\text{O}$ ist eine oberflächliche Oxydation durch den naszierenden Sauerstoff ebenfalls wahrscheinlich. Sie kommt jedoch offenbar sehr bald zum Stillstand, da bei beiden Systemen kein

Abbau gemessen werden konnte. Dafür wurden O_2^+ -Ionen gemessen. Ihr Auftreten wird verständlich, wenn man annimmt, daß der atomare Sauerstoff zu O_2 rekombiniert. Geht man von der folgenden Reaktionsgleichung



aus, so sollte, wenn die Ionisierung der Reaktionsprodukte quantitativ erfolgt, das $\text{H}_3\text{O}^+ : \text{O}_2^+$ -Verhältnis den Wert 4 : 1 haben. In der Tat nähert sich mit steigender Feldstärke das gemessene Intensitätsverhältnis diesem Wert. Bei 120 MV/cm liegt es bereits bei 4 : 0,57 (vgl. Abb. 8).

Im Gebiet niedriger Feldstärke wurden bei Pt und Ir geringere O_2^+ -Anteile gefunden. Bei 62 MV/cm, in der Nähe der Einsatzfeldstärke, ist das Verhältnis $\text{H}_3\text{O}^+ : \text{O}_2^+ = 4 : 6,7 \cdot 10^{-4}$. Das kann folgendermaßen gedeutet werden: Die Moleküle der Adsorptionsschicht sollten parallel zur Metalloberfläche beweglich sein. Sie besitzen im Feld zusätzlich eine Polarisationsenergie vom Betrage $\mu F + \frac{1}{2} \alpha \cdot F^2$ (μ = Dipolmoment, α = Polarisierbarkeit, F = Feldstärke). Dem entsprechend werden Moleküle mit großer Polarisationsenergie auf der Oberfläche in Bereiche höherer Feldstärken, d. h. zum Scheitel der Spitze hin wandern, während umgekehrt solche mit kleinerer Energie scheidelfernere Gebiete besetzen. Für die hier zu betrachtenden Moleküle H_2O und O_2 ist $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \text{ D}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,57 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\mu_{\text{O}_2} = 0$, $\alpha_{\text{O}_2} = 1,54 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Die Polarisationsenergie von Sauerstoff ist also stets kleiner als die des Wassers. O_2 sollte nach seiner Entstehung in scheidelferneren Gebieten anzutreffen sein. Da im Spektrum vorzugsweise Moleküle des scheidelnahen Bereichs erscheinen, wäre damit eine geringer gemessene O_2^+ -Intensität grundsätzlich verständlich.

Es erhebt sich jedoch die Frage, weshalb die genannte Oberflächenwanderung, die eigentlich im gesamten Feldstärkebereich auftreten sollte, nur im Bereich niedriger Feldstärken die O_2^+ -Intensität beeinflusst. Die Erklärung für dieses Verhalten folgt aus einer Diskussion über zu erwartende Schichtdicken für die H_2O -Adsorption, woraus sich zugleich ein Hinweis dafür ergibt, in welcher Tiefe der Schicht die O_2 -Moleküle entstehen.

Im Gebiet der Einsatzfeldstärke ist mit einer mehrmolekularen H_2O -Bedeckung zu rechnen, da noch Ionen wie $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ im Spektrum auftreten, die eine Mindestschichtdicke von zwei bis drei

¹⁶ L. ONSAGER, J. Chem. Phys. 2, 599 [1934].

Moleküldurchmessern zu ihrer Bildung benötigen. Die Ionisierung erfolgt, wie bereits ausgeführt, in dem durch Gl. (1 a) definierten Abstand. Dieser kritische Abstand nimmt mit ansteigendem Feld ab. Dies gilt ebenso für die Schichtdicke. Läßt man zunächst die mögliche Oberflächenwanderung außer acht, so könnte bei niedrigem Feld, d. h. großer Schichtdicke, O_2 an der Oberfläche der Adsorptionsschicht, im Innern der Schicht oder auf der Metalloberfläche entstehen. Würde O_2 an der Oberfläche der Adsorptionsschicht, d. h. in der Ionisierungszone gebildet, so sollte es, da es die gleiche Ionisierungsspannung wie H_2O besitzt, auch im Gebiet der Einsatzfeldstärke in der nach Gl. (5) erwarteten Menge auftreten. Da dies nicht gemessen wurde, ist anzunehmen, daß O_2 überwiegend im Inneren der Schicht bzw. auf der Metalloberfläche entsteht, wo eine Ionisierung nicht möglich ist. Dagegen kann dort in um so stärkerem Maße die genannte, durch Feldeinfluß erzwungene Oberflächenwanderung stattfinden.

Bei hohen Feldstärken hingegen ist mit einer geringeren, etwa monomolekularen Schichtdicke zu rechnen. Das bedeutet, daß die Ionisierungszone für H_2O -Moleküle und der Entstehungsbereich von O_2 zusammenfallen. Die O_2 -Moleküle werden daher ionisiert, bevor sie unter Feldeinfluß nennenswert abwandern können.

Der starke Intensitätsabfall der Ionen $H_3O^+ \cdot (H_2O)_2$ und $H_3O^+ \cdot (H_2O)$ mit ansteigender Feldstärke (Abb. 8) sollte ebenfalls durch die abnehmenden Schichtdicken verursacht sein. Denselben Einfluß bewirken jedoch auch die Feldkräfte, die die Einzeldipole in den $H_3O^+ \cdot (H_2O)_n$ -Komplexen auszurichten suchen und zum Zerfall dieser Ionen führen⁸. Das Ion $H_3O^+ \cdot (H_2O)_3$, das beim System W/ H_2O noch gemessen werden konnte, tritt bei Pt/ H_2O und Ir/ H_2O wegen der höheren Einsatzfeldstärke überhaupt nicht mehr auf.

Die bei allen drei gemessenen Systemen auftretenden H_2O^+ -Ionen entstehen nach Gl. (3 a). Die Erklärung für den feldstärkeabhängigen Intensitätsverlauf bei Pt/ H_2O und Ir/ H_2O ergibt sich wiederum aus der mit steigendem Feld abnehmenden Schichtdicke. Im Gebiet der Einsatzfeldstärke wird der größte Teil der H_2O -Moleküle in H_3O^+ -Ionen überführt, da infolge größerer Schichtdicke die Zahl der zur Verfügung stehenden Partner für diese Reaktion groß ist. Bei hoher Feldstärke ist dies nicht mehr der Fall. Die Intensität der H_2O^+ -Ionen sollte daher in diesem Bereich stark anwachsen.

Mehrere Ionenarten, die beim System Pt/ H_2O und Ir/ H_2O teils bei niedrigen, teils erst bei höheren Feldstärken mit relativ geringer Intensität auftraten (in Abb. 8 nicht eingezeichnet), weisen auf Zwischenprodukte sowohl bei der H_3O^+ -Bildungsreaktion I, als auch bei der angenommenen OH-Rekombination hin. Es sind dies die Massen 33 (O_2H^+), 34 ($H_2O_2^+$), 35 ($H_2O^+ \cdot OH$) und 36 ($H_2O^+ \cdot H_2O$). In Abb. 9 sind entsprechende

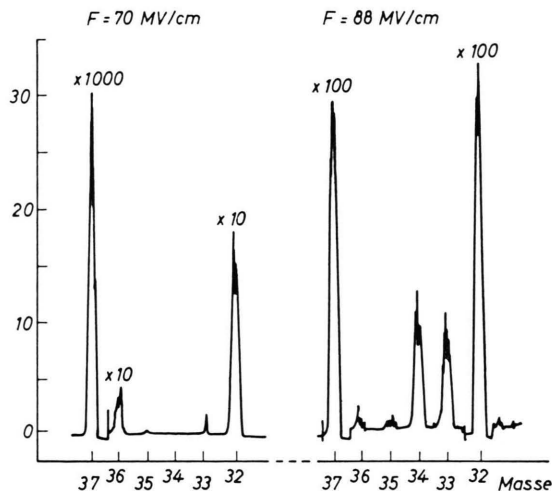


Abb. 9. Ausschnitte aus zwei FI-Massenspektren des Wassers (Pt-Spitze), die bei verschiedenen Feldstärken aufgenommen wurden.

Ausschnitte aus zwei bei verschiedener Feldstärke aufgenommenen Spektren gezeigt. Aus dem Vergleich ergibt sich: Die Intensitäten der Massen 33, 34 und 35 steigen zusammen mit der Intensität der Masse 32 (O_2^+) an, während die Masse 36 stärker auftritt, solange für diejenigen Ionen, die H_3O^+ enthalten, ein große Intensität angezeigt wird. Auf Grund dieses Verhaltens wurden die Reaktionen, die zu den Ionen mit den Massenzahlen 33 bis 36 (umrandet) führen, folgendermaßen angenommen

- (a) $O_2^+ + H_2O \rightarrow \boxed{O_2H^+} + OH,$
 (b) $OH + OH \rightarrow \boxed{H_2O_2} \xrightarrow{\text{Feld} \downarrow} H_2O + O,$
 $\boxed{H_2O_2^+} + 1 e$
 (c) $H_2O^+ + OH \rightarrow \boxed{H_2O^+ \cdot OH} \rightarrow H_3O^+ + O,$
 (d) $H_2O^+ + H_2O \rightarrow \boxed{H_2O^+ \cdot H_2O} \rightarrow H_3O^+ + OH.$

Bei der Reaktion (a) wurde das Reaktionsprodukt der Ionen-Molekül-Reaktion zwischen O_2^+ und H_2O nachgewiesen, während bei Reaktion (b) ein Zwischenprodukt der OH-Rekombination als Ion auftrat. Bei den Reaktionen (c) und (d) wurden Zwischenprodukte von Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen H_2O^+ und OH bzw. H_2O gemessen, wobei (d) mit der oben genannten Gl. (3) identisch ist. Die geringere Häufigkeit der O_2H^+ -Ionen im Vergleich zur Häufigkeit von O_2^+ ergibt sich aus der geringen Affinität, die ein O_2^+ -Ion infolge sei-

ner Elektronenkonfiguration gegenüber einem H-Atom besitzt. Dagegen sollte die geringe Häufigkeit der Massen 34, 35 und 36 durch die kurze Lebensdauer der Zwischenprodukte bedingt sein. Ionen, wie sie bei (c) und (d) nachgewiesen wurden, werden in der Theorie der Ionen-Molekül-Reaktionen¹⁷ als Zwischenzustände angenommen.

Herrn Prof. Dr. I. N. STRANSKI, Herrn Prof. Dr. G. BORRMANN und Herrn Dr. M. DRECHSLER möchte ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für ihre Förderung danken. Herrn R. VANSELOW danke ich für wertvolle Anregungen sowie für seine Mithilfe bei einigen Messungen. — Diese Arbeit wurde durch ERP-Mittel sowie durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise unterstützt.

¹⁷ J. L. FRANKLIN, F. H. FIELD u. F. W. LAMPE, in J. D. WALDRON, *Advances in Mass Spectrometry*, Pergamon Press, London 1959, S. 308.

Radiogene, spallogene und primordiale Edelgase in Steinmeteoriten

VON H. HINTENBERGER, H. KÖNIG, L. SCHULTZ und H. WÄNKE

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforschg. **19 a**, 327—341 [1964]; eingegangen am 5. Dezember 1963)

The total content as well as the isotopic composition of helium and neon of 47 stone meteorites have been determined. The concentrations of ³He, ⁴He, ²⁰Ne, ²¹Ne and ²²Ne are included in the tables. For meteorite samples without primordial rare gas content, the radiogenic component of ⁴He has been calculated by subtracting the fourfold amount of ³He from the total ⁴He in order to allow for the spallation fraction of ⁴He. From radiogenic ⁴He the U-Th-He ages of the investigated meteorites have been calculated using an average uranium content of $1.1 \cdot 10^{-8}$ g/g (except those cases where uranium determinations existed) and the 3.5 fold amount for thorium.

The cosmic ray exposure ages were calculated using the average production rates for ³He and ²¹Ne derived from the decay rate of tritium and ²²Na measured in some meteorites. The calculated values for the exposure ages lie between $0.5 \cdot 10^6$ years and $40 \cdot 10^6$ years.

Some of the meteorites show very low ³He/²¹Ne ratios which indicate diffusion loss of the spallogenic rare gases.

Our results indicate differences in the distribution of the U-Th-He ages as well as of the cosmic ray exposure ages between the chondrites of the low iron group (L) and the chondrites of the high iron group (H). On the average the U-Th-He ages of the H group chondrites are considerably higher than those of the L group. In fact, there are only a few H group chondrites with low U-Th-He ages, and for most of these exceptions we show that they lost their radiogenic ⁴He during the time of cosmic ray exposure. The cosmic ray exposure ages of the H group chondrites are below 10 million years in 74% of the cases, while for those of the L group only 40% are below this value.

Investigations on the 47 meteorites also disclosed two additional meteorites (Pultusk and Vigarano) which exhibit a high content of light primordial rare gases, as was earlier found by us for Pantar, Breitscheid and Tabor.

Obwohl in letzter Zeit, vor allem durch die Arbeiten von KIRSTEN, KRANKOWSKY und ZÄHRINGER¹ und unsere eigene früher erschienene Arbeit², eine relativ große Anzahl von Steinmeteoriten auf ihren Edelgasgehalt untersucht worden sind, scheint es uns, daß es gerade bei der Meteoritenforschung von entscheidender Bedeutung ist, die Daten von einer großen Anzahl von Meteoriten zu besitzen, um wirklich zuverlässige Schlüsse ziehen zu können. Es gilt aus dem Dilemma der kleinen Zahlen herauszukommen, um endlich der Tücke der Statistik zu ent-

rinnen. Auf Grund des Mangels an entsprechendem Zahlenmaterial ist man oft versucht, aus einer einzigen Messung allgemeine Schlüsse zu ziehen. Zur Illustration sei nur an die erste und für ein paar Jahre einzige Messung des Bestrahlungsalters eines Steinmeteoriten von BEGEMANN, GEISS und HESS³ erinnert. Es stellte sich im Laufe der nächsten Jahre heraus, daß der von diesen Autoren untersuchte Meteorit, Norton County, nicht nur das bisher höchste Bestrahlungsalter, das unter allen Steinmeteoriten je gefunden wurde, hatte, sondern daß

¹ T. KIRSTEN, D. KRANKOWSKY u. J. ZÄHRINGER, *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 13 [1963].

² H. HINTENBERGER, H. KÖNIG u. H. WÄNKE, *Z. Naturforschg.* **17 a**, 1092 [1962].

³ F. BEGEMANN, J. GEISS u. D. C. HESS, *Phys. Rev.* **107**, 540 [1957].