

## Ionisation von Salzdämpfen. II.

Von V. Kondratjeff in Leningrad.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1925.)

Nach der Smythschen Methode wird die Ionisation von  $\text{ZnCl}_2$ - und  $\text{NaJ}$ -Molekeln bei der Bombardierung des entsprechenden Salzdampfes mit langsamen Elektronen untersucht. Es wird der elektrolytische Zerfall der Moleküle wie auch die Bildung des Molekülions in beiden Fällen gefunden.

Die vorliegende Arbeit stellt die Fortsetzung der Arbeit dar, die in Gemeinschaft mit Herrn N. N. Semenoff unternommen und als vorläufige Mitteilung in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> gedruckt worden war. Sie enthält einige weitere Ergebnisse über die Ionisation von Salzdämpfen durch Elektronenstöße. Schon in unserer ersten Veröffentlichung hatten wir auf die Schwierigkeiten, die bei der Arbeit mit schwerflüchtigen Salzen auftreten, hingewiesen. Die größte Schwierigkeit bestand in dem Aufhören der Leitfähigkeit der metallischen Teile des Apparates infolge

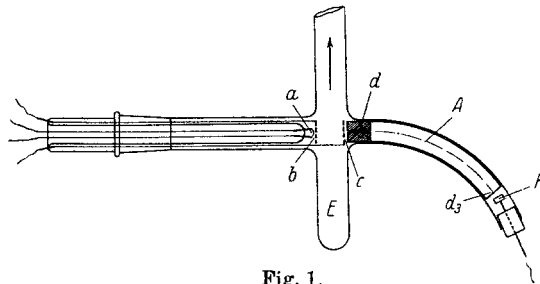


Fig. 1.

seiner Verschmutzung mit den kondensierten Salzdämpfen. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, wurde jetzt die Konstruktion des Apparates etwas geändert. Der neue Apparat ist in Fig. 1 dargestellt.

Dieser Apparat unterscheidet sich von dem früher gebrauchten durch das Fehlen des Vakuummantelgefäßes und durch die Konstruktion der Kammer, in welcher der Ionenstrahl durch das Magnetfeld abgelenkt wurde. Die neue Kammer besteht aus einer kupfernen Spirale, deren vorderes und hinteres Ende mit einem kupfernen Diaphragma  $d_3$  bzw. mit dem Zylinder  $d$  aus weichem Eisen verschlossen ist. Der Zylinder hat eine seiner Achse parallele Öffnung, welche die Richtung des in die Kammer eintretenden Ionenstrahles bestimmt. Die Kammer wird in das

<sup>1)</sup> V. Kondratjeff und N. Semenoff, ZS. f. Phys. **22**, 1, 1924.

kreisgebogene Ende des Apparates gesteckt und geerdet. Die übrigen Teile des Apparates unterscheiden sich nicht von denen des früher gebrauchten. Nun ist in Fig. 1 *a* eine Wehneltkathode, *b* und *c* Drahtnetze, *E* das Gefäß, in welchem sich das untersuchte Salz befindet, *A* die Kammer und *F* die Aufladeelektrode. Zwischen *a* und *b* wird eine die Elektronen beschleunigende Potentialdifferenz  $V_1$  angelegt, zwischen *b* und *c* und zwischen *c* und *A* die Potentialdifferenzen bzw.  $V_2$  und  $V_3$ , welche die durch Zusammenstöße der Elektronen mit den Molekülen des Salzdampfes

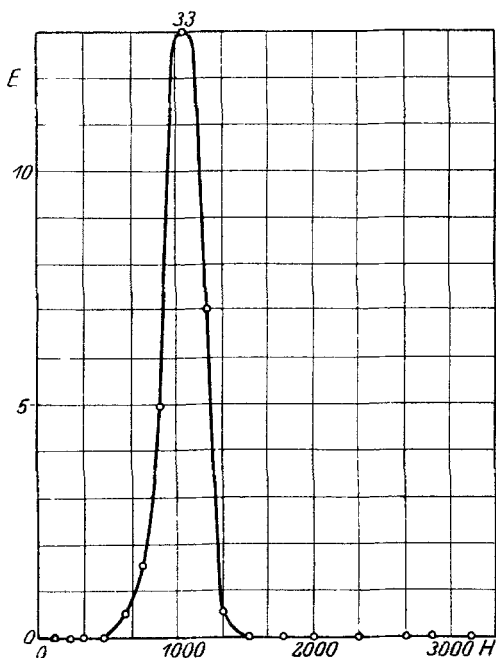


Fig. 2.  $\text{ZnCl}_2$ .

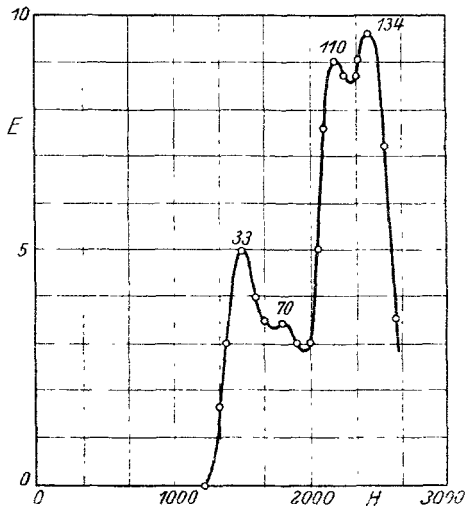
in dem Raum *bc* sich bildenden Ionen in der Kammer *A* beschleunigen.

Der Apparat wurde von außen elektrisch erwärmt, so daß auf den Elektroden keine Kondensation der Salzmolekeln stattfand, und zwar geschah das durch Erhitzung eines Nichromdrahtes, welcher um die die Elektroden und die Kammer enthaltenden Abteilungen des Apparates gewickelt war. Das mit Salz beschickte Gefäß *E* wurde seinerseits mit einem speziellen elektrischen Ofen, dessen Temperatur niedriger als die der anderen Teile des Apparates war, erwärmt.

Den Radius des durch  $d$  und  $d_3$  gehenden Kreises findet man aus dem Maximum der  $\text{Hg}^+$ -Ionen. Der  $\text{Hg}$ -Dampf, der aus der Langmuirschen Pumpe beim Fehlen der flüssigen Luft in der Falle zwischen Pumpe und Apparat in den letzteren eindringt, diente auch für die Korrektur der gemessenen Ionisationspotentiale.

Mit  $\text{ZnCl}_2$ -Dampf wurden folgende Resultate erzielt. Während man für die negativen Ionen (s. Fig. 2) immer nur eine Masse (Molekulargewicht) erhält, deren mittlerer Wert 33 ist, d. h. die Masse der  $\text{Cl}^-$ -Ionen (35,5), zeigen die Kurven für die positiven Ionen mehrere Maxima (siehe Fig. 3 und 4). Für die Massen der diesen Maxima entsprechenden Ionen

findet man die Mittelwerte:  $\mu = 133, 104, 62,5$  und  $38$ . Das zweite Maximum ( $104$ ) ist das intensivste; mehrere Kurven haben nur dies einzige Maximum. Offenbar entspricht es den Ionen  $\text{ZnCl}^+$  ( $\mu = 101$ ). Andere Maxima sind in den meisten Kurven sehr schwach oder gar nicht ausgeprägt. Unter ihnen ist das Maximum  $133$  das deutlichste; es könnte den Ionen  $\text{ZnCl}_2^+$  ( $\mu = 136,5$ ) entsprechen. Die Kurven, in denen dies Maximum am schärfsten ausgeprägt ist, wurden mit den besten Vakua im Apparat gefunden (der Druck der Restgase war kleiner als  $5 \cdot 10^{-5}$  mm Hg). Vielleicht zerfallen die Ionen  $\text{ZnCl}_2^+$  bei größerem Druck der Restgase im Raum *bc*, wo sie Zusammenstöße mit anderen Teilchen erleiden. Die Intensitäten der letzten zwei Maxima sind außerordentlich schwach; das erste von ihnen ( $62,5$ ) könnte den Ionen  $\text{Zn}^+$  ( $\mu = 65$ ) entsprechen. Wenn das richtig ist, so muß aber betont werden, daß diese Ionen unter den Bedingungen dieses Experimentes nur in sehr unbedeutender Zahl erscheinen. Das letzte Maximum ( $38$ ) können wir in doppelter Art interpretieren: als das den Ionen  $\text{Zn}^{++}$  ( $\mu = 33$ ) oder als das den Ionen  $\text{Cl}^+$  ( $\mu = 35,5$ ) entsprechende. Vielleicht darf man danach annehmen, daß in


 Fig. 3.  $\text{ZnCl}_2$ .

dem Apparat diese beiden Ionensorten vorhanden sind. Die Bildung der Ionen  $\text{Cl}^+$  bei einer etwaigen Bombardierung der Molekeln des  $\text{ZnCl}_2$ -Dampfes mit Elektronen ist nicht das einzige Beispiel für die Möglichkeit eines solchen Vorganges. Im Falle des  $\text{HgJ}_2$ -Dampfes befanden sich <sup>1)</sup> unter analogen Bedingungen die Ionen mit der Masse  $132$ , die man als Ionen  $\text{J}^+$  ( $\mu = 127$ ) interpretieren kann. Es ist sehr interessant, daß die Ionen  $\text{Zn}^{++}$ , deren Bildung sehr wahrscheinlich schien, sich in Wirklichkeit nicht oder doch nur in außerordentlich kleiner Menge bilden, obschon die die Elektronen beschleunigende Potentialdifferenz  $V_1$   $40$  bis  $45$  Volt erreichte. Das gleiche Bild wird man auch in den Fällen des  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  beobachten.

<sup>1)</sup> Siehe Kondratjeff und Semenov, l. c.

Da die Intensität des den  $\text{ZnCl}^+$ -Ionen entsprechenden Maximums von der Größenordnung derjenigen des Maximums der  $\text{Cl}^-$ -Ionen ist, so muß man schließen, daß die Ionisation des  $\text{ZnCl}_2$ -Dampfes durch Stöße mit langsamen Elektronen überhaupt in der Weise der elektrolytischen Zerlegung der Moleküle in die Ionen  $\text{ZnCl}^+$  und  $\text{Cl}^-$  vor sich geht. Diese Zerlegung findet bei  $V_1 \cong 12 \pm 1$  Volt statt, wie es aus der Messung des Potentials beim Auftreten der  $\text{ZnCl}^+$ -Ionen hervorgeht. Für das Ioni-

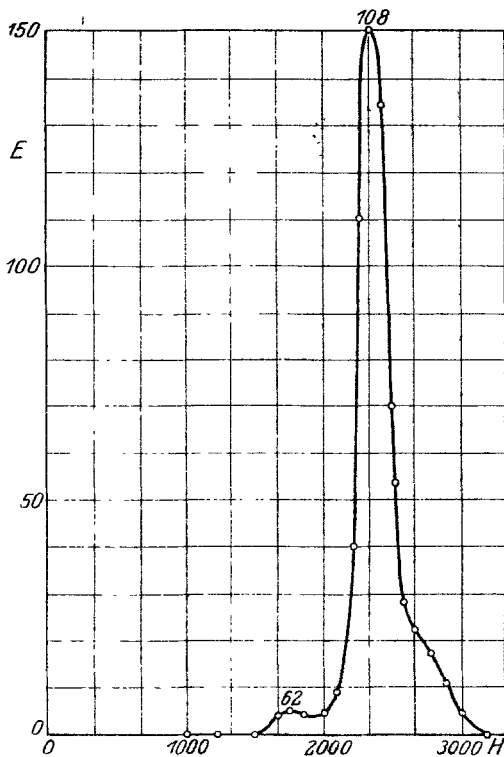


Fig. 4.  $\text{ZnCl}_2$ .

sationspotential der  $\text{Cl}^-$ -Ionen findet man den Wert 11 Volt; diese Zahl ist aber auf  $\pm 2$  Volt unsicher, so daß wir für das Ionisationspotential des Vorganges  $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}^+ + \text{Cl}^-$  den Wert  $12 \pm 1$  Volt annehmen müssen. Für das Ionisationspotential des  $\text{Hg}$ -Dampfes bekommt man den Wert  $10 \pm 1$  Volt.

Beim Übergang zu den einwertigen Salzen vom Typus  $\text{NaCl}$  tritt eine neue Schwierigkeit hervor. Die starke Erwärmung des Apparates, die nötig war, um die genügende Dichte des Salzdampfes zu bekommen, befreite eine ungeheure Menge von Gasen,

so daß die untersuchten Maxima sich in dem Chaos der Maxima verloren, welche der Ionisation der Verunreinigungen entsprachen. Solche Verhältnisse beobachtet man bei allen Salzen von diesem Typus.

Im  $\text{NaJ}$  wurden häufig viele fremde Maxima beobachtet, die bei hoher Temperatur auftraten und sogar bei Abwesenheit des Salzes nicht verschwanden. Fast alle Kurven zeigen aber zwei Maxima, welche in zwei Kurven, die nach langer Erwärmung des Apparates erhalten waren, ganz allein auftreten. Eine von diesen Kurven ist in Fig. 5 dargestellt.

Offenbar entsprechen diese Maxima den wahren Ionen des NaJ. Es ist bemerkenswert, daß die negativen Ionen (s. Fig. 6) hier sogar bei sehr starker Erwärmung (bis zu 460° C) immer in einziger Zahl eintreten. Aus vielen Kurven bekommt man folgende Werte der Ionenmassen:  $21 \pm 2$  und 154 für positive und 122 für negative Ionen. Diese Zahlen kann man leicht als die Massen (Molekulargewichte) der Ionen  $\text{Na}^+$  ( $\mu = 23$ ),  $\text{NaJ}^+$  ( $\mu = 150$ ) bzw.  $\text{J}^-$  ( $\mu = 127$ ) interpretieren. Im LiCl, mit dem eine beträchtliche Zahl von Versuchen angestellt wurde, wurden wegen der ungeheuren Menge von Verunreinigungen, die bei der Erwärmung des Apparates frei wurden, keine bestimmten Resultate erzielt. Jetzt sind Versuche mit einem Apparat von neuerer Konstruktion im Gange, welcher die Ionisationsvorgänge in Salzdämpfen bei möglichst bestimmten Bedingungen verlaufen läßt.

Man muß die Frage aufwerfen, ob der Ionisationszerfall der Moleküle ein primärer Vorgang ist, welcher in dem Moment des Zusammenstoßes des Moleküls mit dem ionisierenden Elektron stattfindet, oder ob die durch Elektronenstöße angeregten Moleküle erst später infolge der Zusammenstöße mit anderen Molekülen zerfallen. So hatte Smyth<sup>1)</sup> im

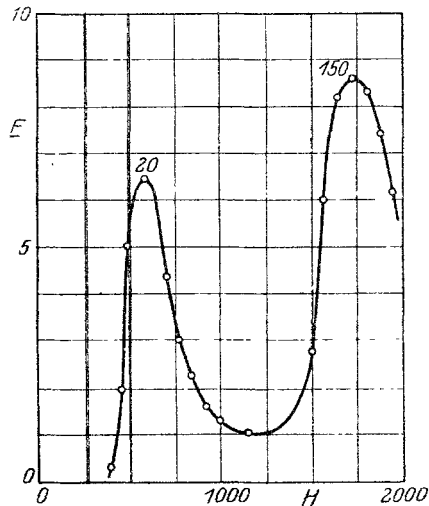


Fig. 5. NaJ.

Falle des Wasserstoffs gefunden, daß die Zahl der  $\text{H}^-$ -Ionen mit steigendem Druck stark vergrößert wird. Dies könnte also beweisen, daß die Bildung der Atomionen im  $\text{H}_2$  ein sekundärer Effekt ist, welcher bei Zusammenstößen der angeregten Wasserstoffmolekeln, vielleicht  $\text{H}_2^+$ -Ionen, mit anderen Teilchen eintritt. Offenbar ist durch diesen Umstand die Diskrepanz zwischen den thermochemischen und den Ionisierungsdaten bedingt, die Smyth (l. c.) in allen Fällen der homöopolaren Gase beobachtet hatte. Die von Knipping<sup>2)</sup> längst untersuchten heteropolaren Gase HCl, HBr und HJ zeigen dagegen eine gute Übereinstimmung der entsprechenden

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. **105**, 116, 1924; Journ. Franklin Inst. **198**, 795. 1924.

<sup>2)</sup> ZS. f. Phys. **7**, 328, 1921.

thermochemischen und Ionisierungsdaten. Dies möchte man vielleicht mit dem primären Charakter des Ionisationszerfalles der Molekeln  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  in Zusammenhang bringen. Die Untersuchungen der Salzdämpfe lassen keine bestimmten Schlüsse darüber zu. Um diese wichtige Aufgabe, die sehr nahe mit der Frage nach der Möglichkeit der wahren

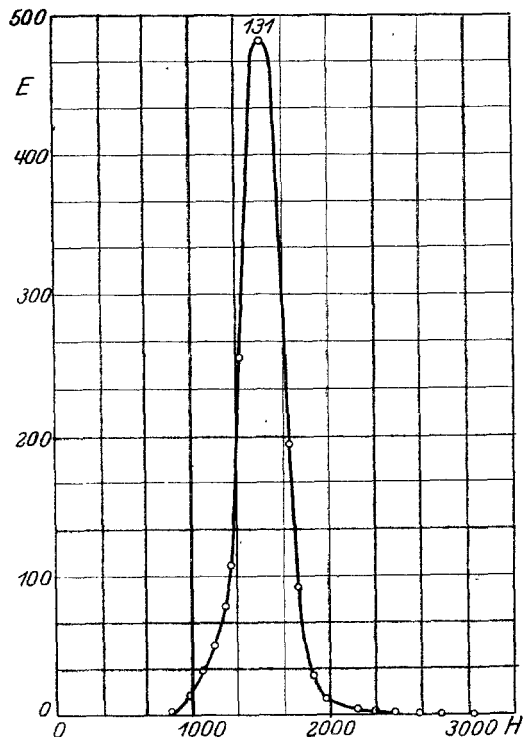


Fig. 6. NaJ.

monomolekularen Reaktion, z. B. der Photodissoziation, zusammenhängt, zu lösen, sind genaue Daten über die kritischen Potentiale der verschiedenen Ionisationsvorgänge nötig.

#### Zusammenfassung.

Es ist die Ionisation des  $\text{ZnCl}_2$ - und  $\text{NaJ}$ -Dampfes untersucht worden.

1. Im  $\text{ZnCl}_2$  wird der elektrolytische Zerfall der Moleküle in die Ionen  $\text{ZnCl}^+$  und  $\text{Cl}^-$  gefunden. Dieser Prozeß findet bei  $12 \pm 1$  Volt statt. Es ist eine Interpretation der anderen Maxima, die bei der Ionisation des  $\text{ZnCl}_2$ -Dampfes auftreten, gegeben worden.

2. Bei der Ionisation vom NaJ ist die Bildung von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{J}^-$  und  $\text{NaJ}^+$ -Ionen gefunden worden. Diese Ergebnisse sollen aber infolge der Unbestimmtheit der Bedingungen des Experimentes nur als vorläufige betrachtet werden.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, Herrn N. N. Semenoﬀ für die Einführung in das Gebiet der Ionisationserscheinungen und für die vielfache Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen innigsten Dank anzusprechen. Der Wissenschaftlich-Technischen Abteilung des Oberen Volkswirtschaftsrates, die mir die Mittel für die Durchführung der Arbeit zur Verfügung stellte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, April 1925.

Laboratorium der Elektronenerscheinungen.

---