

eigentlichen Glimmer durch einen Unterschluß an Kalium-Ionen und einen Überschluß an Wasser (OH -Ionen) unterscheiden. Sie sind häufig von kolloidaler Größenordnung, zeigen nicht die Erscheinung der innerkristallinen Quellung und haben einen geringen Kationenaustausch. Anders verhält sich der Vermiculit, dessen Basenaustauschfähigkeit die des Montmorillonits noch übertrifft. Ist ein Teilchen nicht aus denselben Schichtpaketen zusammengesetzt, sondern wechseln Lagen verschiedener Zusammensetzung und Dicke gleichförmig oder ungleichförmig miteinander ab, so spricht man von Tonmineralen oder Aggregaten mit Wechsellegerungsstruktur. In Böden und nicht ausgereiften Tonen dürften sie wegen der meist noch nicht abgeschlossenen Verwitterung von Glimmern usw. am ehesten zu finden sein. Ihr Nachweis ist schwierig.

Es ist hier nicht der Platz, die bisher bekannten Tonminerale zu beschreiben, d. h. näher auf Vorkommen, Entwässerung, Ausbildung und optische Eigenschaften, Gitterbau, Synthese, Basenaustausch, Quellung, Thixotropie usw. einzugehen. Im einzelnen ist dies in der vorgenannten Zusammenstellung*) geschehen, in der auch die Daten zusammengetragen sind. Hierbei wurden folgende Minerale berücksichtigt und in nachstehender Weise unterteilt:

I. Kaolinit-Gruppe

Nakrit
Dickit
Kaolinit
„Fireclay“ Mineral
Halloysit
Metahalloysit

Antigorit
Chrysotil
Cronstedtit
Chlorit

III. Pyrophyllit und Glimmer- IV. Tonminerale mit Wechsellegerungsstruktur.

ähnliche Minerale
Hydrophyllit
Vermiculit
Hydromuskovit
Hydrobiotit
Glaukonit
Celadonit
Illit

II. Montmorillonit-Gruppe

Montmorillonit
Beidellite
Nontronit
Hectorit
Saponit
Saukunit

Attapulgite

Nicht alle diese Minerale sind bisher in Tonen und Böden gefunden worden. Bei einer Deutung ihrer Eigenschaften aus der Struktur fügen sie sich aber zwangsläufig ein und tragen so zum besseren Verständnis bei. Eingeg. am 14. Januar 1950. [A 241]

Die Ionenoptik des Massenspektrometers

Von Prof. Dr. W. WALCHER, Physikalisches Institut der Universität Marburg-L.

Die „geometrisch-optische“ Betrachtung und der Vergleich mit lichtoptischen Spektrometern führt zum einfachen Verständnis der Vorgänge und Bauprinzipien sowie der Fehlerquellen beim Massenspektrometer. Es werden insbes. die Dispersion im magnetischen und elektrischen Feld, die Doppelfokussierung, der Einfluß eines magnetischen Streufeldes und Bildfehler 2. Ordnung beim magnetischen Sektorfeld besprochen.

H. Neuert hat kürzlich in dieser Zeitschrift¹⁾ die Bedeutung des Massenspektrometers für die chemische und physikalische Forschung ausführlich aufgezeigt; er ist dabei auf die Wirkungsweise des Geräts nur kurz eingegangen. Die folgenden Ausführungen sollen einmal deutlich herausarbeiten, daß zwischen einem lichtoptischen Spektrometer und einem Massenspektrometer keinerlei Unterschied besteht, wenn man sich zur Beschreibung der Bahnen geladener Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern eine „geometrisch-optische“ Betrachtungsweise zu eigen macht, wie sie für sogenannte Sektorfelder – und solche werden heute bei Massenspektrometern hauptsächlich verwendet²⁾ – zuerst von R. Herzog³⁾ angegeben worden ist. Eine konsequente Durchführung dieses Gedankens wird selbst moderne doppelfokussierende Massenspektrographen in ihrer Wirkungsweise einfach durchschauen lassen.

1. Geometrische Optik magnetischer Sektorfelder

Wir betrachten zunächst einmal einen Halbraum (vgl. Bild 1), in dem senkrecht zur Zeichenebene ein homogenes magne-

tisches Feld B herrscht. An der Stelle M trete ein Träger der Ladung q (Elementarladung) und der Masse m_0 mit der Geschwindigkeit v_0 senkrecht zur Begrenzung MN in das Magnetfeld ein; wir wollen ihn „Normalträger“ nennen. Er beschreibt dort einen Kreis mit dem Radius $R = m_0 v_0 / qB$, der bei N wieder auf die Begrenzung MN trifft. Startet bei M ein zweiter Träger unter dem Winkel α gegen die Richtung des ersten, so läßt sich seine Kreis-Bahn mit den Bezeichnungen des Bildes 1 relativ zur Bahn des Normalträgers unter Vernachlässigung von Gliedern, die von zweiter Ordnung klein sind, durch die Gleichung beschreiben

$$(1) \quad \xi = R \alpha \sin \varphi = R \alpha \sin(s/R)$$

wenn man die Bogenlänge s längs der „Bahn des Normalträgers“, die wir aus später ersichtlichen Gründen von jetzt ab „optische Achse“ nennen wollen, einführt. Dieser zweite Träger trifft nicht genau im Punkte N wieder auf die Feldbegrenzung, sondern hat von N einen Abstand $R \cdot \alpha^2$, der, wenn α von erster Ordnung klein ist, von zweiter Ordnung klein wird. Man erkennt also aus Bild 1: Ein vom Punkte M (Objektpunkt) mit der kleinen Öffnung α ausgehendes Trägerbündel wird in erster Näherung im Punkt N gesammelt, N ist also für ein sogenanntes „paraxiales“ Bündel der Bildpunkt von M. Bei dieser Abbildung treten, analog wie bei Zylinderlinsen, Fehler zweiter Ordnung auf.

Man kann diesen Sachverhalt noch etwas anders veranschaulichen, indem man nach Gl. (1) die Größe ξ als Funktion der Bogenlänge s auf der optischen Achse darstellt, was in Bild 2 geschehen ist. In dieser Darstellung wird die Kreisbahn MPN zur Abszissenachse, also unsere optische Achse zu einer Geraden „gestreckt“. Die anderen Bahnen unseres paraxialen Bündels (z. B. MP'N) werden in dieser Darstellung zu Sinuskurven, die bei $s = 0$ (Punkt M) und bei $s = R \cdot \pi$ (Punkt N) die Abszissenachse schneiden; bei $s = R \cdot \pi/2$ erreichen sie ein Maximum mit achsenparalleler Tangente.

Entsprechend sind auch in Bild 1 die Trägerbahnen bei $\varphi = \pi/2$ (in erster Näherung!) parallel. Lassen wir nun das konstante Feld B nur den Sektor POQ mit dem Zentriwinkel Φ_1 erfüllen, bei PO und QO das Feld nach außen sprunghaft auf Null abfallen, so wird ein in dieses Sektorfeld eintretendes Parallelbündel II innerhalb des Sektorfeldes genau so wie vorher

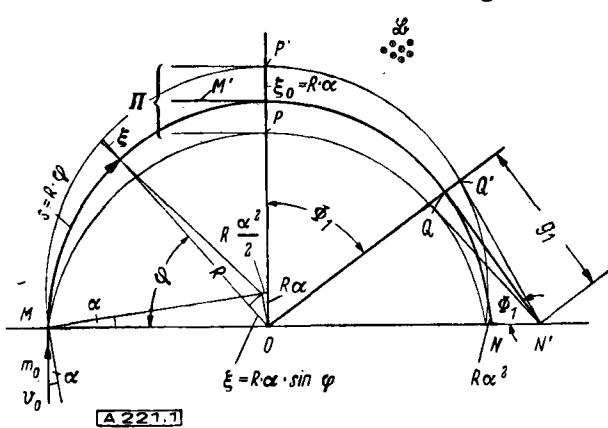


Bild 1

Trägerbahnen im homogenen Magnetfeld. Oberhalb der Gerade MN herrscht ein konstantes Magnetfeld B senkrecht zur Zeichenebene

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 369 [1949].

²⁾ Z. B. A. O. Nier, Rev. Scient. Instr. 11, 212 [1940]; W. Paul, Z. Physik 124, 244 [1948]; E. W. Becker, E. Dörrenburg u. W. Walcher, Z. angew. Physik, im Druck. ³⁾ R. Herzog, Z. Physik 89, 447 [1934].

verlaufen, d. h. die Bahn irgend eines Trägers innerhalb des Sektorfeldes wird nach wie vor durch Gl. (1) beschrieben. Nach dem Verlassen des Sektorfeldes am Rand QO werden die Bahnen wieder Gerade sein. Unsere „optische Achse“ MPQ (Bahn des Normalträgers m_0, v_0 , innerhalb des Sektors der Kreis mit dem Radius $R = m_0 v_0 / qB$) wird die Gerade MN bei N' schneiden, die übrigen Bahnen des Bündels II treffen sich (bis auf „Fehler zweiter Ordnung“) ebenfalls im Punkt N' , der also als „Brennpunkt des Bündels II“ bezeichnet werden kann.

Daß N' tatsächlich der „Brennpunkt“ des Parallelbündels ist, erkennt man sofort aus Bild 2⁴). Dort sind die Bahnen unseres Parallelbündels vor dem Eintritt in den Feldabschnitt

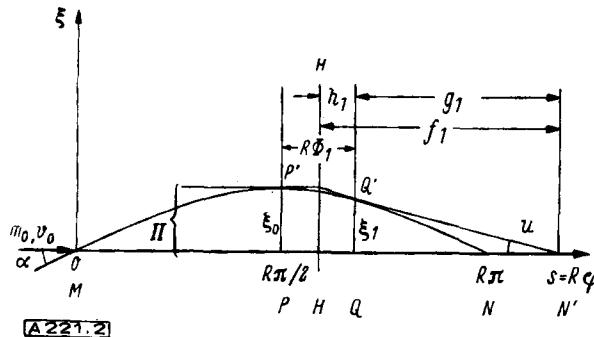


Bild 2. Darstellung der Trägerbahnen relativ zur optischen Achse

achsenparallele Gerade, im Feldabschnitt zwischen den Senkrechten P und Q, also von der Eintrittsstelle P' bis zur Austrittsstelle Q', Stücke der Sinuskurven $\xi = \xi_0 \cdot \sin s/R$, von der Austrittsstelle Q' ab wieder Gerade mit der Neigung

$$(2) \quad \tan u = \frac{(\frac{d\xi}{ds})}{R\left(\frac{\pi}{2} + \phi_1\right)} = -\xi_0 \frac{1}{R} \sin \phi_1$$

Bezeichnet man den Abstand des Punktes N' vom Feldrand mit g_1 , so liest man aus Bild 2 ab:

$$(3) \quad \tan u = -\frac{\xi_1}{g_1} = -\xi_0 \frac{\cos \phi_1}{g_1}$$

Aus (2) und (3) folgt

$$(4) \quad g_1 = R \cdot \tan \phi_1$$

und da g_1 unabhängig von ξ_0 ist, N' der allen Bahnen des paraxialen Parallelbündels gemeinsame Brennpunkt. Da im Dreieck ON'Q (Bild 1) die Gl. (4) gilt, muß der Brennpunkt N' auf der zu M'P parallelen Geraden durch den Scheitel O des Sektors liegen.

Nach der üblichen Brennweitendefinition der Gaußschen Optik: $\xi_0/f_1 = -\tan u$ erhalten wir nun auch die „Brennweite“ unseres Sektors:

$$(5) \quad f_1 = R / \sin \phi_1$$

Damit ist schließlich die bildseitige Hauptebene H des Sektorfeldes festgelegt: ihr Abstand vom Ende Q des Sektorfeldes in der „gestreckten“ Darstellung des Bildes 2 ist

$$(6) \quad b_1 = \xi_1 - f_1 = -R \cdot \tan(\phi_1/2)$$

Analog können wir für die umgekehrte Richtung des Parallelbündels für unser Sektorfeld Φ_1 eine vordere Brennweite, einen vorderen Brennpunkt und eine vordere Hauptebene finden.

Ergänzen wir jetzt in Bild 3a das Sektorfeld Φ_1 durch ein zweites mit dem Zentriwinkel Φ_2 , so gilt für dieses alles bisher

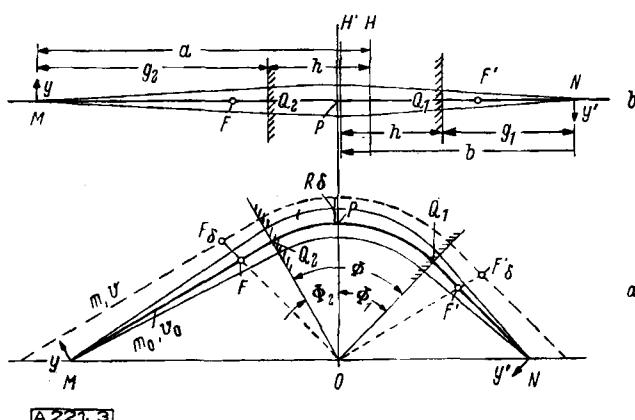


Bild 3. Trägeroptische Abbildung durch ein Sektorfeld

⁴⁾ In der „gestreckten“ Darstellung (Bild 2) treten „Fehler 2. Ordnung“ nicht auf.

Abgeleitet analog, und man sieht, daß durch das Sektorfeld $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ der Gegenstandspunkt M durch ein enges Teilchenbündel in den Bildpunkt N abgebildet wird, wobei M, O und N auf einer Geraden liegen. In Bild 3a sind auch die Brennpunkte F und F' des Feldes Φ eingezeichnet. Für die Größen f, g, h dieses Feldes gelten die Gl. (4), (5), (6) entsprechend. Die „gestreckte“ Darstellung des Bildes 3b ist nach dem oben Gesagten ebenfalls ohne weiteres verständlich.

Aus Bild 3b entnimmt man für das Sektorfeld Φ den Objektabstand $a = g_2 + h$ und den Bildabstand $b = g_1 + h$; durch eine einfache Rechnung läßt sich beweisen, daß

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{g_1 + h} + \frac{1}{g_2 + h} = \frac{1}{f}$$

ist, daß also die bekannte Abbildungsgleichung gilt. Ferner läßt sich zeigen, daß ein Gegenstand y nach den Regeln der geometrischen Optik mit einer Lateralvergrößerung $V = y'/y = b/a$ in das Bild y' abgebildet wird. Bild 3b liefert damit in bekannter geometrisch-optischer Weise die „Bildkonstruktion“, und unser Sektorfeld wird für die bisher allein besprochenen Normalträger zu einer ganz gewöhnlichen (Zylinder-) Linse, wenn man von der Knickung der optischen Achse um den Winkel Φ (Bild 3a) absieht.

2. Dispersion eines magnetischen Sektorfeldes

Bisher hatten unsere Träger die Masse m_0 und die Geschwindigkeit v_0 . Jetzt wollen wir solche Träger betrachten, deren Masse- und Geschwindigkeitswerte m und v von diesen Normalwerten etwas, aber sehr wenig, abweichen

$$m = m_0 (1 + \gamma) \quad v = v_0 (1 + \delta)$$

deren Impuls $m \cdot v$ dementsprechend den vom Normalwert $m_0 \cdot v_0$ abweichenden Wert

$$(7) \quad m \cdot v = m_0 v_0 (1 + \beta + \gamma) = m_0 v_0 \cdot (1 + \delta)$$

hat. Ihre optische Achse hat aus Analogiegründen im Feld den Radius $R_\delta = mv/qB = R(1 + \delta)$, sie hat also von der optischen Achse der Normalträger den Abstand $R \cdot \delta$, so wie es in Bild 3a eingetragen ist.

Gehen wir in Bild 4 wieder zur „gestreckten“ Darstellung über, so müssen wir neben die „Normalachse“ A_0 noch die „ δ -Achse“ A_δ zeichnen. Dann können wir aber leicht die Abbildung

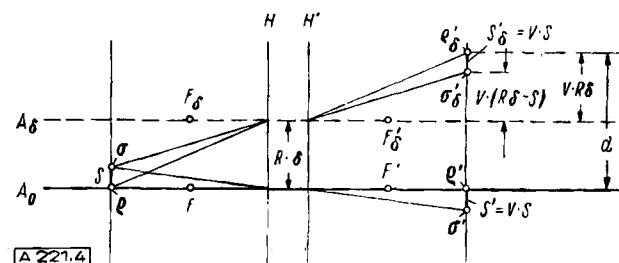


Bild 4
Abbildung im Sektorfeld durch zwei Trägersorten in geometrisch-optischer Darstellung für $V = 1$

eines Spaltes S einmal im „Lichte“ m_0, v_0 , ein zweites Mal im Lichte m, v konstruieren, indem wir das erstmal die A_0 -Achse, das zweite Mal die A_δ -Achse als optische Achse verwenden. Die Normalträger entwerfen von den Randpunkten ρ, σ des Spaltes S das Bild ρ', σ' der Größe $S' = VS$, die δ -Träger erzeugen hingegen das Bild $S' = V \cdot S$ gleicher Größe, aber mit den Randpunkten ρ', σ' . Die Koordinaten dieser Punkte sind in Bild 4 eingetragen, man entnimmt daraus den Abstand homologer Punkte $(\rho', \rho')_S$ oder $(\sigma', \sigma')_S$ zu:

$$(8) \quad d = R \cdot \delta \cdot (1 + V)$$

Bild 4 lehrt uns also, daß unser Sektorfeld außer der Abbildung noch eine Dispersion erzeugt, das heißt, es wirkt genau so wie bei einem lichtoptischen Spektrometer Kollimatorlinse + Prisma + Fernrohrlinse (oder Kameralinse) zusammen, es stellt also die gesamte Optik für ein „Massenspektrometer“ dar. Zur Realisierung eines solchen brauchen wir nur in einer Anordnung nach Bild 3 an die Stelle y einen Spalt zu bringen, der von einer Ionenquelle mit Teilchen verschiedener Masse und Geschwindigkeit beleuchtet wird. Unsere „Optik“ entwirft uns dann nebeneinander eine Reihe von Bildern y' , deren jedes durch

einen Parameter δ gekennzeichnet ist; hat δ diskrete Werte, so erhalten wir einzelne „Spektrallinien“. Da δ die relative Abweichung des Impulses vom Normalimpuls darstellt (Gl. (7)), ist dieses durch ein magnetisches Sektorfeld erzeugte Spektrum ein „Impulsspektrum“.

Bei den meisten Spektrometern beleuchtet man einen Objektschlitz mit Teilchen gleicher kinetischer Energie, indem man aus einer Ionenquelle durch ein schwaches elektrisches Feld Träger herauszieht und dieselben eine konstante Beschleunigungsspannung U durchlaufen läßt, ihnen also die konstante kinetische Energie $1/2 m v^2 = qU$ erteilt. Wegen $m v^2 = \text{const}$ ist in diesem Fall $\delta = \gamma/2 = \Delta m/2m$, zu jeder Masse gehört eine definierte Geschwindigkeit und unser Impulsspektrum wird zu einem Massenspektrum. Bezeichnen wir als Massendiffusions D_m den Abstand zweier Spaltbilder, die durch Teilchen mit dem Massenunterschied $\Delta m = 1$ entworfen werden, so ist nach Gl. (8)

$$(8a) \quad D_m = \frac{d}{\Delta m} = \frac{R}{2m} (1 + \nu)$$

Wie wir uns beim optischen Spektalapparat für das Auflösungsvermögen interessieren, so auch hier. Zwei Massenlinien können theoretisch gerade noch getrennt werden, wenn ihr Abstand gleich der Spaltbildbreite ist: $d = V.S.$ Für monokinetische Teilchen ergibt dies mit Gl. (8) für das Auflösungsvermögen:

$$(9) \quad A = \frac{m}{\Delta m} = \frac{R}{2S} \frac{V+1}{V}$$

Aus dieser Gleichung entnimmt man, daß man für großes Auflösungsvermögen R/S groß und V klein machen muß. Es empfiehlt sich jedoch nicht – wegen der Baulängen der Spektrometerarme – V wesentlich kleiner als 1 zu machen; üblich sind Anordnungen mit $V = 1$. Für den Radius R werden ungefähr 20 cm gewählt; dann erhält man eine Massendiffusions $D_m = \frac{20}{m}$ cm, d. h. die Linien der Silber-Isotope ($m = 107, 109$) würden in der Bildebene einen Abstand von etwa 0,4 cm besitzen⁶). Das theoretische Auflösungsvermögen eines solchen Spektrometers wäre nach (9) bei einer Objekt-Spaltbreite von $S = 0,02$ cm $A = 1000$. In der Praxis wird der theoretische Wert nur zu einem Bruchteil oder angenähert erreicht. Das hängt damit zusammen, daß erstens die Strahlung nicht genau monokinetisch ist, sondern immer noch kleine Geschwindigkeitsstreuungen auftreten (etwa durch eine Welligkeit der Beschleunigungsspannung oder durch das Ziehfeld in der Ionenquelle) und zweitens die endliche Auffängerspaltbreite T eine Rolle spielt. Diese beiden Einflüsse können in Formel (9) berücksichtigt werden, so daß sich ergibt

$$A = \frac{R(V+1)}{2 \left(R \frac{\Delta v}{v} (V+1) + VS + T \right)}$$

Dazu kommen noch die Verbreiterung des Bildes durch Abbildungsfehler und u. U. durch Gasstreuung und Raumladung.

3. Elektrische Sektorfelder

Die gleichen Eigenschaften der Abbildung und Dispersion hat ein elektrisches Sektorfeld, wie es in Bild 5 dargestellt ist. Man denke sich aus einem Zylinderkondensator einen Sektor mit dem Zentriwinkel Φ herausgeschnitten, an den Rändern soll das Feld abgehackt sein (kein Streufeld). Die Potentiale φ_1 und φ_2 seien so gewählt, daß das Normalteilchen ohne Potentialsprung in das Feld eintritt und die gezeichnete Bahn (optische

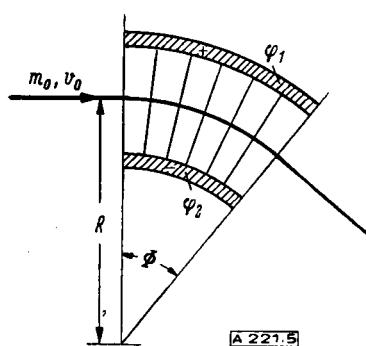


Bild 5. Elektrisches Sektorfeld

⁶) Genau genommen fallen die Bildebenen für die beiden Massen nicht zusammen. Das Spaltbild der schweren Masse hat einen größeren Bildabstand, seine Lage läßt sich ohne große Schwierigkeit berechnen oder konstruieren. Die „gestreckte“ Darstellung ist in dieser Hinsicht nicht korrekt.

Achse) beschreibt. Ein solches Feld hat die Kardinalgrößen

$$(10) \quad \begin{aligned} f &= \frac{R}{\sqrt{2} \sin(\sqrt{2} \Phi)} \\ g &= \frac{R \cdot \operatorname{ctg}(\sqrt{2} \Phi)}{\sqrt{2}} \\ h &= -\frac{R \cdot \operatorname{tg}(\Phi/\sqrt{2})}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Während die optische Achse eines δ -Teilchens im Magnetfeld den Abstand $R(\beta + \gamma)$ hatte, hat sie hier den Abstand $R(\beta + \gamma/2)$ von der Achse der Normalteilchen; während also das magnetische Feld Teilchen gleichen Impulses an die gleiche Stelle abbildete, bildet das elektrische Sektorfeld Teilchen gleicher Energie am selben Ort ab. Das elektrische Feld zeigt also rein Energiedispersion, das magnetische – wie erwähnt – reine Impulsdiffusion.

Es ist auch möglich, im gleichen Sektor ein elektrisches und ein magnetisches Feld zu überlagern. Man erhält dann ebenfalls ein abbildendes und dispergierendes System; die Formeln werden ein wenig komplizierter⁶.

4. Doppelfokussierende Massenspektrographen

Bei einem lichtoptischen Spektrographen gehen von jedem Punkt eines als Lichtquelle dienenden Spaltes Lichtstrahlen verschiedener Richtung und Frequenz aus. Die Aufgabe besteht darin, in einer Bildebene (Photo-Platte) für die verschiedenen Parameter „Frequenz“-verschiedene Spaltbilder zu erzeugen.

Bei einer Trägerstrahlung treten neben die Richtung zwei Parameter, nämlich Masse und Geschwindigkeit. Aufgabe des Massenspektrographen ist die Erzeugung von Spaltbildern, die nur nach dem Parameter „Masse“ angeordnet sind. Sie ist mit Hilfe der in Abschnitt 1 bis 3 gewonnenen Ergebnisse leicht zu lösen: Man erzeugt zunächst durch ein elektrisches Sektorfeld ein Energiespektrum, blendet aus diesem durch einen engen Spalt ein Bündel homogener Energie aus und zerlegt dieses in einem magnetischen Sektorfeld in ein Massenspektrum, dessen Linien umso weniger verbreitert sind, je enger der Energiespalt gemacht wird, da ja Teilchen einer bestimmten Masse, aber etwas verschiedener Energie (d. h. verschiedener Geschwindigkeit) zunächst nicht im gleichen Bildpunkt vereinigt werden. Soll die Lichtstärke des Apparates nicht zu sehr verkleinert werden, so darf man den Energiespalt nicht zu klein machen und es entsteht die Aufgabe, Teilchen einer bestimmten Masse, aber etwas verschiedener Geschwindigkeit durch geschickte Kombination von Feldern im gleichen Punkt zu vereinigen (Doppelfokussierung). Daß dies möglich ist, haben besonders elegant Mattauch und Herzog⁷ gezeigt.

In Bild 6 stellt F_e den vorderen Brennpunkt, H_e die vordere Hauptebene eines elektrischen Sektorfeldes, F_m den hinteren Brennpunkt und H_m die hintere Hauptebene eines hinter dem

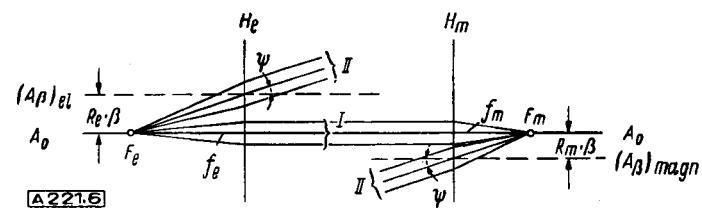


Bild 6. Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung (Doppelfokussierung)

elektrischen angeordneten magnetischen Sektorfeldes dar. Die optischen Achsen der Normalträger fallen zusammen, so daß in der „gestreckten“ Darstellung des Bildes 6 eine durchgehende optische Achse A_0 existiert. Ein aus dem Brennpunkt F_e kommendes enges Bündel Normalträger (m_0, v_0) tritt parallel A_0 aus dem Feld aus (Bündel I). Ein Trägerbündel hingegen, dessen Masse zwar m_0 , dessen Geschwindigkeit aber $v_0(1 + \beta)$ ist, verläßt das Feld als Parallelbündel unter dem Winkel ψ , da seine optische Achse (A_β) die Entfernung $R_e \cdot \beta$ von der Achse A_0 hat (R_e = Radius der Bahn des Normalträgers im elektrischen, R_m im magnetischen Sektorfeld). Soll dieses Trägerbündel II durch das magnetische Sektorfeld im gleichen Punkte F_m vereinigt

⁶) Wegen weiterer Einzelheiten kann auf Herzog a.a.O. verwiesen werden.
⁷) J. Mattauch u. R. Herzog, Z. Physik 89, 786 (1934).

werden wie das Bündel 1, so muß erstens beim Magnetfeld die Achse (A_β)maga auf der anderen Seite von A_0 liegen, d. h. die Ablenkrichtung umgekehrt sein (vgl. Bild 7) und zweitens muß gelten (vgl. Bild 6).

$$(11) \quad \operatorname{tg} \psi = \frac{R_e \cdot \beta}{f_e} = \frac{R_m \cdot \beta}{f_m}$$

Da in dieser Gleichung die Größe β herausfällt, ist Doppelfokussierung erreicht. Macht man (Mattauch-Herzog) $\Phi_m = \pi/2$, so wird nach (5) $f_m = R_m$ und nach (10) und (11) $\sqrt{2} \cdot \sin \sqrt{2} \Phi_e = 1$, oder $\Phi_e = 31,8^\circ$. Es läßt sich zeigen, daß diese Doppelfokussierung für alle Massen gilt, wenn man die Begrenzung des magnetischen Sektorfeldes wie in Bild 7 wählt; sie zeigt

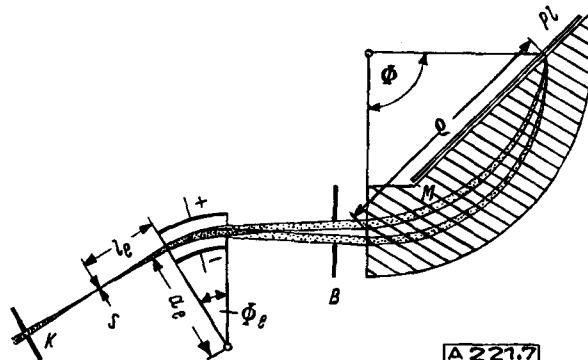
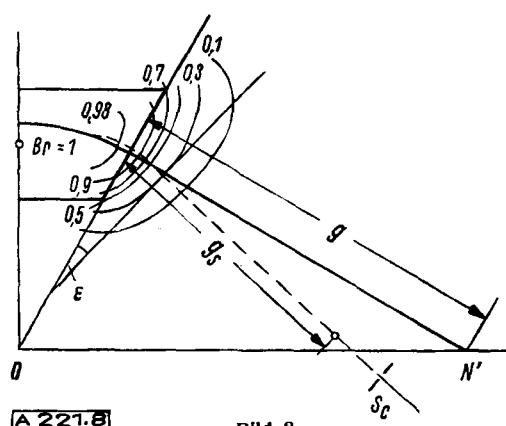


Bild 7. Doppelfokussierender Massenspektrograph nach Mattauch-Herzog
 die Feldanordnung beim Mattauch-Herzogschen Massenspektrographen. Das aus K austretende Ionenbündel beleuchtet den Spalt S, der im Brennpunkt des elektrischen Sektorfeldes steht. Aus diesem treten Parallelbündel gleicher kinetischer Energie aus. In Bild 7 sind zwei solche Bündel gezeichnet; sie entsprechen bei festgehaltener Masse zwei verschiedenen Geschwindigkeitswerten und werden nach Bild 6 durch das nachfolgende magnetische Sektorfeld in dessen Brennpunkt vereinigt, der bei $\Phi_m = \pi/2$ am Feldrand liegt. Für eine andere Masse ist der Radius der Bahnen im Magnetfeld ein anderer; man sieht leicht ein, daß die Spaltbilder (Spektrallinien) für die verschiedenen Massen auf der Geraden P1 (Photographische Platte) liegen.

5. Einfluß des Streufeldes bei einem magnetischen Sektorfeld auf die Abbildung

Bisher waren die Felder so angenommen worden, daß innerhalb des Sektorgebietes der volle Betrag der Feldstärke, außerhalb die Feldstärke Null herrschte. Bei jedem wirklich ausgeführten Feld wird aber der Übergang stetig erfolgen, d. h. es wird ein Streufeld vorhanden sein. Da für Massenspektrometer unter Verwendung monokinetischer Teilchen nur magnetische Zerlegung in Frage kommt (Abschnitt 3), soll auch hier nur das magnetische Streufeld behandelt werden.

Zur Untersuchung des Streufeldinflusses muß der Verlauf des Streufeldes möglichst genau bekannt sein, etwa durch Linien gleicher Feldstärke. In Bild 8 sind solche Linien gleicher Feldstärke für die Mittelebene zwischen den gezeichneten Polschuhen dargestellt; sie sind mit Relativzahlen beschriftet, die Feldstärke ist also bezogen auf diejenige in Feldmitte.



Streufeld am Polrand eines magnetischen Sektorfeldes, dargestellt durch Linien gleicher Feldstärke (schematisch). Trägerbahnen ohne — und mit - - - Berücksichtigung des Streufeldes

Während im „abgehackten“ Feld die Bahn eines Normalträgers ein Kreis mit anschließender Geraden war, wird im Streufeld – wie man im Einzelfall durchrechnen muß – der Träger zunächst weniger, dann, außerhalb des Randes, mehr abgelenkt, so daß seine Bahn im feldfreien Raum insgesamt stärker abgelenkt wird, was in Bild 8 gestrichelt eingezeichnet ist. Der Abstand g des Brennpunktes vom Feldrand hängt dabei wesentlich von der Gestalt der Linien gleicher Feldstärke ab⁴⁾. Sind diese randparallel, so ändert sich g praktisch nicht gegenüber dem Wert im abgehackten Feld; dabei ist allerdings die in der Praxis meist verwirklichte Voraussetzung gemacht, daß die Streufeldzone kurz gegen g ist. Das Streufeld entspricht in diesem Fall einer hinter einer Linse geschalteten dünnen planparallelen Platte, die ja deren Brennweite auch nicht ändert. Andernfalls kommt es entscheidend auf den in Bild 8 eingezeichneten Winkel ϵ an. Je nachdem dieser positiv oder negativ ist, kann eine beträchtliche Verkürzung oder Verlängerung des Brennpunktabstandes resultieren. Da dieser Winkel ϵ durch Verdrehung des Polrandes geändert werden kann, hat man in einer solchen Drehung ein bequemes Mittel zur Scharfstellung auf einen fest montierten Auffängerspalt S_e und damit zur Justierung⁵⁾.

6. Die Bildfehler zweiter Ordnung beim magnetischen Sektorfeld

Die in Abschnitt 1 bis 3 abgeleiteten Abbildungsgesetze gelten für das paraxiale Gebiet in der Mittelebene zwischen den das Sektorfeld erzeugenden Polschuhen in erster Näherung. In Abschnitt 1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei dieser Abbildung Fehler auftreten, die nicht wie bei rotationssymmetrischen Systemen 3. usw. Ordnung sind, sondern schon mit Gliedern 2. Ordnung beginnen. Da es sich im vorliegenden Fall um die Abbildung eines schmalen Spaltes handelt, braucht man neben dem Öffnungsfehler nur solche Fehler zu berücksichtigen, die von der endlichen Spaltöe herrühren.

Der „Öffnungsfehler“ ist einseitig, wie man aus Bild 1 erkennen kann. Strahlen, die außerhalb der Mittelebene parallel zu dieser verlaufen, finden – als Auswirkung des Streufeldes – auf dem größten Teil des Weges eine kleinere z -Komponente des magnetischen Feldes⁸⁾ vor und werden daher weniger abgelenkt („ z -Fehler“). Strahlen, die schräg die Mittelebene durchstoßen, also eine z -Komponente der Geschwindigkeit besitzen, werden abweichend beeinflußt, erstens wegen der Verkleinerung der s -Komponente der Geschwindigkeit und zweitens wegen des Zusammenwirkens der v_z -Komponente der Geschwindigkeit und der B_s -Komponente im Streufeld. Eine Rechnung zeigt, daß der erste Anteil etwa halb so groß ist wie der zweite. („ v_z -Fehler“). Sind die Träger nicht monokinetisch, so bewirkt dies ebenfalls eine Verbreiterung des Spaltbildes; in gleicher Weise wirkt eine geringfügige Wechselkomponente der Beschleunigungsspannung.

In Bild 9 sind diese Fehler dargestellt für ein Feld mit $\Phi = 60^\circ$, $R = 25$ cm, Polschuhabstand 20 mm, trapezförmiger Polschuh mit Höhe des Trapezes 12 cm, kleine Längsseite 22 cm¹⁰).

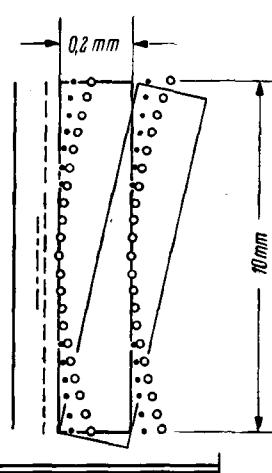


Bild 9

Bildfehler 2. Ordnung für ein magnetisches Sektorfeld $\phi = 60^\circ$, $R = 25$ cm, Polschuhabstand 2 cm; Öffnungsfehler $-2u_2 = \frac{1}{25} \approx 3^\circ$, $2u_2 = \frac{1}{25} \approx 1.5^\circ$ (kurze Kennzeichnung); z-Fehler $o \circ o$; z- und v_z -Fehler für Überkreuzungspunkt des Bündels in Feldmitte . . .; Energie-Umschärfe $\delta U = 0.5$ Volt —, $\delta U = 0.15$ Volt - - - (lange Kennzeichnung); Bildbreite bei Wechselspannungskomponente der Beschleunigungsspannung 1% \approx .

Alle Einzelheiten ergeben sich aus der Unterschrift. Neben dem geometrisch optischen Spaltbild ist auch ein durch fehlerhafte Justierung um 1° verdrehtes Spaltbild eingetragen. Man sieht, daß

⁹) W. Ploch u. W. Walcher, Z. Physik 127, 274 [1950].

5) Die z-Richtung ist die auf unseren Zeichnungen senkrechte Richtung.
6) W. Ploch, Dipl. Arbeit, Münster 1949.

10) W. Ploch, Diplomarbeit Marburg 1949.

Auffängerspalt und Objektspalt um einen Winkel von etwa 1° parallel zueinander und parallel zur Feldrichtung in der Mittel-ebene sein müssen, wenn die Justierfehler nicht größer als die Bildfehler 2. Ordnung werden sollen.

Der Öffnungsfehler 2. Ordnung läßt sich durch geeignete Krümmung des Polrandes¹¹⁾ bzw. eines im Streufeld näher zu

¹¹⁾ W. R. Smythe, L. H. Rumbough, S. S. West, *Physic. Rev.* **45**, 724 [1934]; H. Hinterberger, *Z. Naturforsch.* **3a**, 125 [1948].

definierenden Effektivpolrandes⁹⁾ korrigieren. Soll der z-Fehler beseitigt werden, so ergibt die Rechnung, daß dafür die Krümmung dieses Effektivpolrandes Null sein muß. Daher lassen sich niemals beide Fehler gleichzeitig beseitigen. Der v_z -Fehler ist unvermeidlich, wenn das Teilchenbündel ein Streufeld durchsetzt, also aus dem Sektorfeld in den feldfreien Raum austritt.

Eingeg. am 9. Juli 1949.

[A 221]

Verwendung chemischer Reaktionen zur akustisch-optischen Bildwandlung

Von Dozent Dr. R. HAUL, Dr. H. J. STUDT und Dr. H. H. RUST*

Chemisches Staatsinstitut und Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Es wird eine Methode beschrieben, um unterschiedliche Intensitäten eines Schallfeldes dadurch sichtbar zu machen, daß in einem rasterartig aufgebauten und mit geeigneten Flüssigkeiten gefülltem Kammersystem chemische Reaktionen ausgelöst werden. Verwendet wird hierbei z. B. die durch Tetrachlorkohlenstoff sensibilisierte Jod-Ausscheidung bei Beschallung einer Kaliumjodid-Stärke-Lösung.

Zu dem in Technik und Medizin lange bewährten Verfahren der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen zur Grobstrukturuntersuchung von Werkstoffen und Geweben, ist seit einiger Zeit die Untersuchung mit Ultraschallwellen getreten¹⁾. Infolge der unterschiedlichen Absorptions- und Reflexionsverhältnisse kann man erwarten, daß beide Methoden in verschiedener Weise auf Strukturunterschiede ansprechen und sich daher ihre Aussagen ergänzen werden. Bei dem akustischen Verfahren wird der Probekörper mit Ultraschall durchstrahlt und entweder die Schwächung des austretenden Schallstrahls oder das Schallecho durch geeignete physikalische Methoden beobachtet. Einen grundsätzlichen Fortschritt brachten die Versuche von Pohlmann²⁾, der inzwischen ein technisches Schallsichtgerät entwickelt hat, welches unter Verwendung von Schalllinsen die Herstellung schalloptischer Abbildungen ermöglicht. Als akustisch-optischer Bildwandler dient hierbei eine Suspension aus flachen, blanken Metallflittern, deren Flächen durch die Schallwellen normal zur Fortpflanzungsrichtung orientiert werden. Ein auffallender Lichtstrahl wird daher nur an solchen Stellen gerichtet, an denen die Teilchen durch das Schallfeld geordnet sind.

Es erhebt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob es möglich ist, Schallwellen auch durch ihre chemischen Wirkungen sichtbar zu machen. Der Gedanke, Fotoplatte als Bildwandler zu verwenden, liegt nahe und eine Beeinflussung photographischer Schichten durch intensive Ultraschallwellen ist auch beobachtet worden³⁾; die Empfindlichkeit dieses Effektes scheint aber nicht ausreichend zu sein. Es finden sich jedoch in der Literatur¹⁾ Angaben, wonach Ultraschall in wäßrigen, lufthaltigen Lösungen chemische Reaktionen bewirkt, die darauf zurückgeführt werden, daß infolge Kavitation in irgendeiner Weise Sauerstoffmoleküle angeregt werden, so daß es gleichzeitig auch zur Bildung von Wasserstoffperoxyd kommt. So erklären sich Oxydationsreaktionen wie die Verfärbung von organischen Farbstoffen oder die Jod-Ausscheidung aus Kaliumjodid-Lösungen. Diese letztere Reaktion, welche durch Anwesenheit von z. B. Tetrachlorkohlenstoff wesentlich verstärkt wird, schien uns als Modell für einen chemischen Bildwandler besonders geeignet, zumal sie durch Titration des ausgeschiedenen Jods leicht quantitativ verfolgt werden kann.

Beschallt man beispielsweise in einem Reagenzglas eine schwach angesäuerte Kaliumjodid-Stärke-Lösung, so tritt

nach kurzer Zeit Blaufärbung auf. Sind gleichzeitig geringe Mengen Tetrachlorkohlenstoff vorhanden, so werden die Lösungen bereits nach einigen Sekunden tief blau-schwarz gefärbt. Für den vorliegenden Zweck kommt es nun darauf an, die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß nur die von Schallwellen unmittelbar getroffenen Bereiche eingefärbt werden und nachträglich keine Vermischung erfolgt. Es liegt daher nahe, auf Glasplatten Schichten verschiedener Dicke z. B. aus Kaliumjodid und Stärke-haltiger Gelatine oder Kaliumjodid-haltiger Stärke herzustellen. Es gelang uns jedoch in keinem Fall, durch das Schallfeld Jod-Ausscheidung zu erzielen, offenbar weil in Gelen keine Kavitation auftritt. Wir verwendeten daher ein aus dünner Plexiglasfolie (0,3 mm) hergestelltes Raster⁴⁾, das in diesem Fall aus 64 kleinen quadratischen Kammern bestand. (Querschnitt 4×4 mm², Höhe 1 cm). Das Raster wurde mit der bei unseren Versuchen üblichen Kaliumjodid-Lösung gefüllt und durch Eintauchen des Bodens in die Übertragungsflüssigkeit an das Schallfeld angekoppelt⁵⁾.

Bild 1 zeigt eine derartige Rasteraufnahme, welche die Querausdehnung des verwendeten Schallfeldes erkennen läßt, wobei

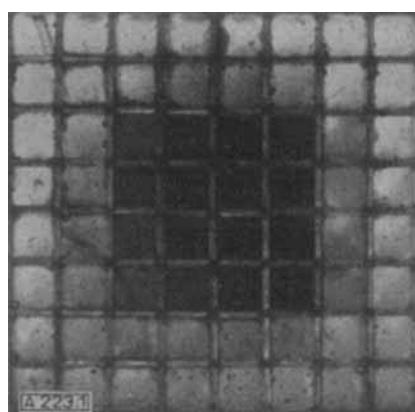


Bild 1

Abbildung eines Schallfeldes
Plexiglasraster. Kammerquerschnitt 4×4 mm, Kamertiefe 1 cm, Rasterflüssigkeit wie angegeben. Schalleistung 10,5 Watt. Abstand des Rasters vom Piezoz quarz 2,5 cm. Beschallungszeit 2 min.

* Die Problemstellung ergab sich gelegentlich einer Diskussion über die Beeinflussung von Grenzflächenvorgängen durch Ultraschall. Da wir glauben, daß die von uns durchgeführten orientierenden Experimente im Zusammenhang mit Versuchen zur schalloptischen Abbildung von Interesse sein können, teilen wir die erhaltenen Ergebnisse kurz mit.

¹⁾ Literatur s. L. Bergmann: Der Ultraschall. Berlin 1942.

²⁾ R. Pohlmann, *Z. Physik* **113**, 697 [1939]; *Z. angew. Physik* **1**, 181 [1948].

³⁾ N. Marquesco u. J. J. Trillat, *C. R. hebdo. Séances Acad. Sci.* **198**, 858 [1933].

⁴⁾ Die relativ großen Abmessungen der Kavernen (Bildpunkte) war durch die manuelle Fertigung des Rasters bedingt. (Fa. Kopperschmidt, Hamburg).

⁵⁾ Wir tauchten das Raster anfangs unmittelbar in das Petroleum, in welchem sich der Piezo-Quarz befand. Nach mehrmaliger Verwendung des Rasters wurde jedoch bei sehr intensiver Beschallung die Jodausscheidung zunehmend geringer. Wir beobachteten, daß bereits sehr geringe Verunreinigungen von Petroleum, die infolge Diffusion durch die Plexiglasfolien in die Kaliumjodid-Lösung gelangen, hierfür verantwortlich sind. Als Übertragungsflüssigkeit verwendeten wir daher Wasser, das sich in einem Gefäß mit einem Boden aus Kupferfolie (0,03 mm) befand.