

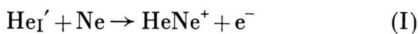
Die Reaktion  $\text{He}_2^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + 2 \text{He}$   
in der positiven Säule

Von M. PAHL und U. WEIMER

Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Heddingen

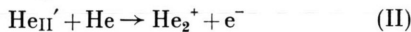
(Z. Naturforschg. 13 a, 50—51 [1958]; eingegangen am 15. November 1957)

Vor kurzem haben wir über den massenspektrometrischen Nachweis des bislang nicht bekannten Ions  $\text{HeNe}^+$  in der stationären positiven Niederdrucksäule berichtet<sup>1</sup> und aus unseren Meßergebnissen abgeleitet<sup>2</sup>, daß die Bildung von  $\text{HeNe}^+$  wahrscheinlich nach der Reaktion



erfolgt bei Totaldrücken bis zu 2 Torr.  $\text{HeI}'$  bedeutet ein angeregtes He-Atom, dessen Anregungsenergie unterhalb der Ionisierungsenergie von Ne (21,56 eV) liegt. Ob es sich dabei um einen metastabilen oder kurzlebigen He-Zustand handelt, ist bisher nicht entschieden, da außer der Lebensdauer von  $\text{HeI}'$  noch der unbekannte Wirkungsquerschnitt für die Reaktion (I) als weiterer Parameter in die Kinetik dieses Prozesses miteingeht. Aus Messungen des Ionenstromverhältnisses  $\text{HeNe}^+/\text{He}^+$  allein in Abhängigkeit vom Totaldruck und von der He-Ne-Mischung läßt sich im stationären Plasma grundsätzlich der Einfluß von Lebensdauer und Wirkungsquerschnitt nicht getrennt ermitteln.

Die zu (I) analoge Reaktion



ist schon früher von MORRIS<sup>3</sup> zugrunde gelegt worden bei der Deutung seiner massenspektrometrischen Messungen der Ionenstromrate  $\text{He}_2^+/\text{He}^+$  als Funktion des Gasdrucks  $p$ . Hierbei soll  $\text{HeII}'$  einen hochangeregten ( $E \geq 22$  eV), nicht näher identifizierbaren He-Zustand bedeuten. Die Ergebnisse von MORRIS haben wir bis zu noch höheren Drücken hin experimentell bestätigen können<sup>4</sup>.

Die Bindungsenergie des heteronuklearen Ions  $\text{HeNe}^+$  ist aus theoretischen Gründen kleiner zu erwarten als die des homonuklearen  $\text{He}_2^+$ <sup>5</sup>. Demnach sollte gelten

$$24,46 - E(\text{HeII}') > 21,56 - E(\text{HeI}')$$

$$\left. \begin{matrix} 24,46 \text{ eV} \\ 21,56 \text{ eV} \end{matrix} \right\} \text{ Ionisierungsenergie von } \left\{ \begin{matrix} \text{He} \\ \text{Ne} \end{matrix} \right.$$

$E$ : Anregungsenergie von  $\text{HeI}'$ .

Mehr läßt sich ohne weitere Experimente über die  $\text{HeI}'$ -Zustände in (I) und (II) nicht aussagen.

Bei den Untersuchungen über die  $\text{HeNe}^+$ -Bildung haben wir auch die Ionenstromrate  $\text{He}_2^+/\text{He}^+ + \text{HeH}^+$  gemessen\* in Abhängigkeit vom Ne-Gehalt bei 3 verschiedenen Totaldrücken. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Man erkennt eine auffallende Abnahme von  $\text{He}_2^+$  mit zuneh-

mendem Ne-Anteil, die mit wachsendem  $p$  noch deutlich verstärkt wird. Oberhalb etwa 30% Ne wird praktisch kein  $\text{He}_2^+$  mehr beobachtet, obwohl  $\text{He}^+$  noch in gleicher Größenordnung auftritt wie  $\text{Ne}^+$  (s. Abb. 1, PAHL und WEIMER<sup>2</sup>). In reinem He steigt dagegen  $\text{He}_2^+/\text{He}^+ + \text{HeH}^+$  durchweg monoton mit  $p$ <sup>6</sup>; die Meßkurven an He-Ne-Gemischen überschneiden sich schon bei kleinen Ne-Gehalten. Die Rate  $\text{Ne}_2^+/\text{Ne}^+ + \text{NeH}^+$  zeigt ein „normales“ Verhalten bei Änderungen der Mischung und des Druckes.

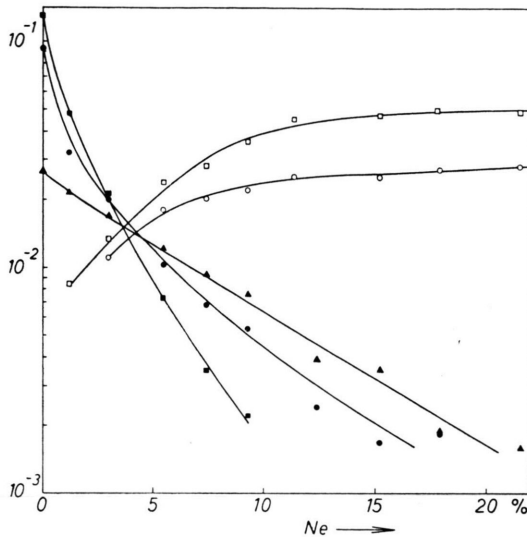


Abb. 1. Meßwerte der Rate  $\frac{\text{Molekül}}{\text{Atom}}$ -Ionen in verschiedenen He-Ne-Gemischen, Parameter Totaldruck  $p$ .

$\frac{\text{He}_2^+}{\text{He}^+ + \text{HeH}^+}$	$\frac{\text{Ne}_2^+}{\text{Ne}^+ + \text{NeH}^+}$	$p$ Torr
▲		0,6
●	○	1,0
■	□	1,8

Eine Deutung dieses Effektes an  $\text{He}_2^+$  ist nicht möglich durch die Annahme einer Reaktion zwischen  $\text{HeII}'$  und Ne, d. h. Wegfangen des Reaktionspartners  $\text{HeI}'$  in (II) durch beigemishtes Ne, denn das Verhältnis der Stoßzahlen  $(\text{He}' \rightarrow \text{He})/(\text{He}' \rightarrow \text{Ne})$  ist bei fester Mischung praktisch unabhängig von  $p$ , während das Experiment auch bei fester Mischung einen starken Druckeinfluß aufzeigt.

Demnach bleibt als zwanglose Deutung für unsere Meßergebnisse in Abb. 1 nur die bisher nicht bekannte Reaktion (III):

<sup>1</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Naturwiss. 44, 487 [1957].

<sup>2</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforschg. 12 a, 926 [1957].

<sup>3</sup> D. MORRIS, Proc. Phys. Soc., Lond. 68, 11 [1955].

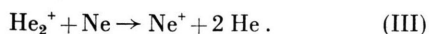
<sup>4</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, wird demnächst veröffentlicht.

<sup>5</sup> L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York 1948, S. 264 ff.

\* Die Hydrid-Ionenströme müssen miteinbezogen werden, um das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von  $\text{He}_2^+$  und  $\text{He}^+$  zu erhalten. Siehe hierzu M. PAHL und U. WEIMER<sup>2</sup>.

<sup>6</sup> D. MORRIS, l. c. <sup>3</sup>, Eigene Messungen noch unveröffentlicht.

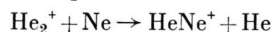




Diese ist energetisch möglich, wenn die Trennungsenergie  $D(\text{He}_2^+) \leq 24,46 - 21,56 = 2,90 \text{ eV}$ <sup>7</sup> (Differenz der Ionisierungsenergien von He und Ne). Spektroskopisch bestimmte<sup>8</sup> und theoretisch berechnete<sup>9</sup> Werte von  $D(\text{He}_2^+)$  liegen bei 2,5 eV<sup>10</sup>.

Da die Stromrate  $\text{He}_2^+/\text{He}^+ + \text{HeH}^+$  bei unseren Meßdrucken  $p \leq 1,8 \text{ Torr}$  nur einige Prozent des  $\text{Ne}^+$ -Stromes ausmacht, entsteht  $\text{Ne}^+$  vorwiegend durch Elektronenstoß und die zusätzliche  $\text{Ne}^+$ -Bildung nach (III) liegt

noch innerhalb unserer Meßgrenze. Es besteht ferner keine Korrelation zwischen der Bildung von  $\text{HeNe}^+$  und der Abnahme von  $\text{He}_2^+$ . Eine Reaktion



ist auch bereits aus energetischen Gründen weniger wahrscheinlich als (III).

Unabhängig von uns hat OSKAM<sup>11</sup> auf anderem Wege die Reaktion (III) im abklingenden Plasma bei höheren Drucken festgestellt. Er gibt hierfür einen hohen Wirkungsquerschnitt an zu  $Q \approx 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ .

<sup>7</sup> Werte nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg.

<sup>8</sup> W. WEIZEL, Bandenspektren, Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1931, pp. 255, 270.

<sup>9</sup> L. PAULING l. c.<sup>5</sup>. — S. WEINBAUM, J. Chem. Phys. 3, 547 [1935].

<sup>10</sup> G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, D. van Nostrand Company, Inc., New York 1950, gibt 3,1 eV an. — W. H. CRAMER u. H. J. SIMONS, J. Chem. Phys. 26, 1272 [1957] finden aus Streumessungen  $\text{He}^+$  an He 3,9 eV. Dieser Wert hängt jedoch sehr empfindlich ab vom angenommenen Gleichgewichtsabstand  $r_0$ .

<sup>11</sup> H. J. OSKAM, Microwave Investigation of Disintegrating Gaseous Discharge Plasmas, Thesis, University of Utrecht 1957.

## Die Verwendung von Methylchlorid zur massenspektrometrischen Isotopenanalyse von Chlor

Von W. HERZOG und E. DÖRNENBURG

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 13 a, 51—52 [1958]; eingegangen am 23. Oktober 1957)

Massenspektrometrische Messungen an Chlor und Chlorverbindungen sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden. In den meisten Arbeiten wurden dazu Gasionenquellen verwendet, in die das Chlor in Form von  $\text{HCl}$ <sup>1-3</sup>,  $\text{COCl}_2$ <sup>4</sup>,  $\text{BCl}_3$ <sup>5-6</sup>,  $\text{PCl}_3$ <sup>7</sup>,  $\text{AsCl}_3$ <sup>7</sup> oder  $\text{SbCl}_3$ <sup>7</sup> eingeführt wurde. Auch Messungen mit Festkörperionenquellen<sup>8</sup> wurden schon referiert.

Besonders geeignet sind jedoch für Isotopenanalysen mit Gasionenquellen statt der obengenannten Gase organische Verbindungen, da diese mit dem Metall der Zuleitungen und der Ionenquelle nicht reagieren und nicht zu Sorptionserscheinungen neigen, die die Messung angereicherter Proben durch Memory-Effekte beeinträchtigen. OWEN und SCHAEFFER<sup>9</sup> entwickelten deshalb ein Verfahren, bei dem das Chlor zur massenspektrometrischen Analyse in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  überführt wurde. Ausgangssubstanz war  $\text{AgCl}$ , das in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  umgesetzt wurde; aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ließ sich dann  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in einer sehr einfachen Apparatur unter Vakuum durch Umsatz mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  darstellen. Da

aber sämtliche Proben nur natürliches Chlor verschiedener Herkunft enthielten, läßt sich aus der Arbeit nicht entnehmen, ob bei Verwendung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wirklich keine Memory-Effekte auftreten.

Aus Ionenwanderungsversuchen<sup>10</sup> standen uns mehrere angereicherte Proben zur Verfügung, deren Isotopenzusammensetzung bereits durch Aktivierungsanalyse<sup>11</sup> bestimmt worden war, und die mittels eines Atlas-Massenspektrometers IS nochmals analysiert werden sollten. Dabei zeigte sich, daß auch bei der Messung stark angereicherter Chlors (Trennfaktor 7) keinerlei Störungen durch Memory-Effekte auftraten; außerdem konnte die benötigte Probenmenge auf ein Fünftel reduziert werden.

### Darstellung von Ammoniumchlorid aus Silberchlorid

Da bei der Darstellung des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgegangen wird, mußten zuerst sämtliche Proben, die als  $\text{AgCl}$  vorlagen, in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  überführt werden.

Dazu wurde das  $\text{AgCl}$  bei 600 °C im Wasserstoffstrom<sup>12</sup> reduziert, und das dabei entstehende  $\text{HCl}$ -Gas in  $\text{NH}_4\text{OH}$  absorbiert. Man erhielt so eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltige Lösung, und nach dem Eindampfen zur Trockne reine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Proben. Besondere Sorgfalt mußte auf die Wahl des Absorptionsgefäßes gelegt werden, um möglichst die ganze bei der Reduktion entstehende  $\text{HCl}$ -

<sup>1</sup> A. O. NIER u. E. E. HANSON, Phys. Rev. 50, 722 [1936].

<sup>2</sup> S. L. MADORSKY u. S. STRAUS, J. Res. Nat. Bur. Stand., Wash. 38, 185 [1947].

<sup>3</sup> W. H. JOHNSTON u. J. R. ARNOLD, J. Chem. Phys. 21, 1499 [1953].

<sup>4</sup> F. W. ASTON, Mass Spectra and Isotopes, Green and Co., New York 1941.

<sup>5</sup> O. OSBERGHAUS, Z. Phys. 128, 366 [1950].

<sup>6</sup> V. SCHÜTZE, J. Exp. Theor. Phys. 29, 486 [1955].

<sup>7</sup> P. KUSCH, A. HUSTRULID u. J. TATE, Phys. Rev. 52, 840 [1937].

<sup>8</sup> H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, S. 47.

<sup>9</sup> H. R. OWEN u. A. O. SCHAEFFER, J. Amer. Chem. Soc. 77 (I), 898 [1955].

<sup>10</sup> W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. 13 a, 7 [1958].

<sup>11</sup> A. KLEMM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. 10 a, 282 [1955].

<sup>12</sup> GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, V 2, S. 99.