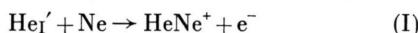


Die Reaktion $\text{He}_2^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + 2 \text{He}$ in der positiven Säule

Von M. PAHL und U. WEIMER

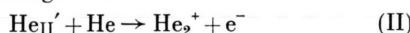
Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. 13 a, 50—51 [1958]; eingegangen am 15. November 1957)

Vor kurzem haben wir über den massenspektrometrischen Nachweis des bislang nicht bekannten Ions HeNe^+ in der stationären positiven Niederdrucksäule berichtet¹ und aus unseren Meßergebnissen abgeleitet², daß die Bildung von HeNe^+ wahrscheinlich nach der Reaktion



erfolgt bei Totaldrucken bis zu 2 Torr. He' 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 He' 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 MORRIS³ zugrunde gelegt worden bei der Deutung seiner massenspektrometrischen Messungen der Ionenstromrate $\text{He}_2^+/\text{He}^+$ als Funktion des Gasdrucks p . Hierbei soll HeII' einen hochangeregten ($E \geq 22$ eV), nicht näher identifizierbaren He-Zustand bedeuten. Die Ergebnisse von MORRIS haben wir bis zu noch höheren Drucken hin experimentell bestätigen können.⁴

Die Bindungsenergie des heteronuklearen Ions HeNe^+ ist aus theoretischen Gründen kleiner zu erwarten als die des homonuklearen He_2^+ . Demnach sollte gelten

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

$$24,46 \text{ eV} \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. \text{Ionisierungsenergie von } \left\{ \begin{array}{l} \text{He} \\ \text{Ne} \end{array} \right.$$

E : Anregungsenergie von He' .

Mehr läßt sich ohne weitere Experimente über die He-Zustände in (I) und (II) nicht aussagen.

Bei den Untersuchungen über die HeNe^+ -Bildung haben wir auch die Ionenstromrate $\text{He}_2^+/\text{He}^+ + \text{HeH}^+$ gemessen* in Abhängigkeit vom Ne-Gehalt bei 3 verschiedenen Totaldrucken. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Man erkennt eine *auffallende Abnahme* von He_2^+ mit zuneh-

¹ M. PAHL u. U. WEIMER, Naturwiss. 44, 487 [1957].

² M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. 12 a, 926 [1957].

³ D. MORRIS, Proc. Phys. Soc., Lond. 68, 11 [1955].

⁴ M. PAHL u. U. WEIMER, wird demnächst veröffentlicht.

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

mendem Ne-Anteil, die mit *wachsendem p* noch deutlich *verstärkt* wird. Oberhalb etwa 30% Ne wird praktisch kein He_2^+ mehr beobachtet, obwohl He^+ noch in gleicher Größenordnung auftritt wie Ne^+ (s. Abb. 1, PAHL und WEIMER²). In reinem He steigt dagegen $\text{He}_2^+/\text{He}^+ + \text{HeH}^+$ durchweg monoton mit p ⁶; 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.

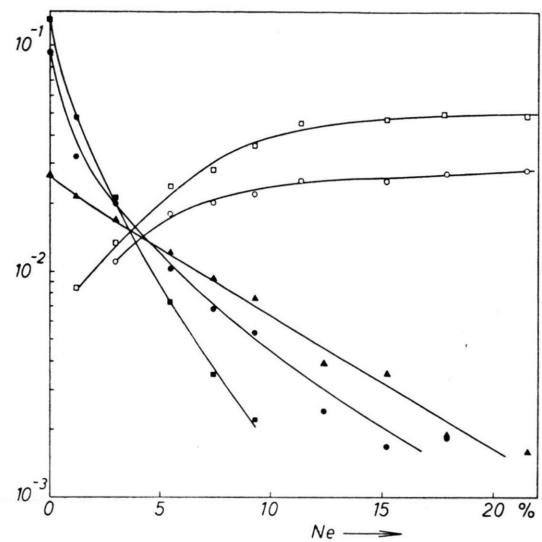


Abb. 1. Meßwerte der Rate $\frac{\text{Molekül}}{\text{Atom}}$ -Ionen in verschiedenen He-Ne-Gemischen, Parameter Totaldruck p .

He_2^+ $\text{He}^+ + \text{HeH}^+$	Ne_2^+ $\text{Ne}^+ + \text{NeH}^+$	p Torr
▲		0,6
●	○	1,0
■	□	1,8

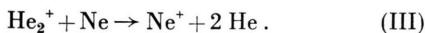
Eine Deutung dieses Effektes an He_2^+ ist nicht möglich durch die Annahme einer Reaktion zwischen HeII' und Ne, d. h. Wegfangen des Reaktionspartners He' in (II) durch beigemischtes Ne, denn das Verhältnis der Stoßzahlen $(\text{He}' \rightarrow \text{He})/(\text{He}' \rightarrow \text{Ne})$ ist bei 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):

* Die Hydrid-Ionenströme müssen miteinbezogen werden, um das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von He_2^+ und He^+ zu erhalten. Siehe hierzu M. PAHL und U. WEIMER².

⁶ D. MORRIS, l. c. ³. Eigene Messungen noch unveröffentlicht.





Diese ist energetisch möglich, wenn die Trennungsenergie $D(\text{He}_2^+) \leq 24,46 - 21,56 = 2,90 \text{ eV}$ ⁷ (Differenz der Ionisierungsenergien von He und Ne). Spektroskopisch bestimmte⁸ und theoretisch berechnete⁹ Werte von $D(\text{He}_2^+)$ liegen bei $2,5 \text{ eV}$ ¹⁰.

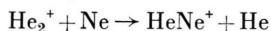
Da die Stromrate $\text{He}_2^+/\text{He}^+ + \text{HeH}^+$ bei unseren Meßdrucken $p \leq 1,8 \text{ Torr}$ nur einige Prozent des Ne^+ -Stromes ausmacht, entsteht Ne^+ vorwiegend durch Elektronenstoß und die zusätzliche Ne^+ -Bildung nach (III) liegt

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

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

⁹ L. PAULING I. c.⁵. — S. WEINBAUM, J. Chem. Phys. **3**, 547 [1935].

noch innerhalb unserer Meßgrenze. Es besteht ferner keine Korrelation zwischen der Bildung von HeNe^+ und der Abnahme von He_2^+ . Eine Reaktion



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

Unabhängig von uns hat OSKAM¹¹ auf anderem Wege die Reaktion (III) im abklingenden Plasma bei höheren Drucken festgestellt. Er gibt hierfür einen hohen Wirkungsquerschnitt an zu $Q \approx 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$.

¹⁰ 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 He^+ an He 3,9 eV. Dieser Wert hängt jedoch sehr empfindlich ab vom angenommenen Gleichgewichtsabstand r_0 .

¹¹ 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 HCl^{1-3} , COCl_2^4 , BCl_3^{5-6} , PCl_3^7 , AsCl_3^7 oder SbCl_3^7 eingeführt wurde. Auch Messungen mit Festkörperionenquellen⁸ 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 Ionquelle nicht reagieren und nicht zu Sorptionserscheinungen neigen, die die Messung angereicherter Proben durch Memory-Effekte beeinträchtigen. OWEN und SCHAEFFER⁹ entwickelten deshalb ein Verfahren, bei dem das Chlor zur massenspektrometrischen Analyse in CH_3Cl überführt wurde. Ausgangssubstanz war AgCl , das in NH_4Cl umgesetzt wurde; aus NH_4Cl ließ sich dann CH_3Cl in einer sehr einfachen Apparatur unter Vakuum durch Umsatz mit einem Gemisch aus CH_3OH und H_2SO_4 darstellen. Da

aber sämtliche Proben nur natürliches Chlor verschiedener Herkunft enthielten, läßt sich aus der Arbeit nicht entnehmen, ob bei Verwendung von CH_3Cl wirklich keine Memory-Effekte auftreten.

Aus Ionenwanderungsversuchen¹⁰ standen uns mehrere angereicherte Proben zur Verfügung, deren Isotopenzusammensetzung bereits durch Aktivierungsanalyse¹¹ bestimmt worden war, und die mittels eines Atlas-Massenspektrometers IS nochmals analysiert werden sollten. Dabei zeigte sich, daß auch bei der Messung stark angereicherten 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 CH_3Cl von NH_4Cl aus gegangen wird, mußten zuerst sämtliche Proben, die als AgCl vorlagen, in NH_4Cl überführt werden.

Dazu wurde das AgCl bei 600°C im Wasserstoffstrom¹² reduziert, und das dabei entstehende HCl -Gas in NH_4OH absorbiert. Man erhielt so eine NH_4Cl -haltige Lösung, und nach dem Eindampfen zur Trockne reine NH_4Cl -Proben. Besondere Sorgfalt mußte auf die Wahl des Absorptionsgefäßes gelegt werden, um möglichst die ganze bei der Reduktion entstehende HCl

¹ A. O. NIER u. E. E. HANSON, Phys. Rev. **50**, 722 [1936].
² S. L. MADORSKY u. S. STRAUS, J. Res. Nat. Bur. Stand., Wash. **38**, 185 [1947].

³ W. H. JOHNSTON u. J. R. ARNOLD, J. Chem. Phys. **21**, 1499 [1953].

⁴ F. W. ASTON, Mass Spectra and Isotopes, Green and Co., New York 1941.

⁵ O. OSBERGHaus, Z. Phys. **128**, 366 [1950].

⁶ V. SCHÜTZE, J. Exp. Theor. Phys. **29**, 486 [1955].

⁷ P. KUSCH, A. HUSTRULID u. J. TATE, Phys. Rev. **52**, 840 [1937].

⁸ H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, S. 47.

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

¹⁰ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **13 a**, 7 [1958].

¹¹ A. KLEMM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **10 a**, 282 [1955].

¹² GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, V 2,

S. 99.