

sion¹, Edelgasdiffusion, plastische Verformung⁴, Sinterung) zu Verringerung der Aktivierungsenergie für atomare Transportprozesse in UO_2 führt.

Zusammenfassung und Diskussion

Außer der oben erwähnten wahrscheinlichen Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der stöchiometrischen Zusammensetzung sind die Werte von D_0 und Q (experimentelle Aktivierungsenergie) zu diskutieren, insbesondere mit Hinsicht auf kürzlich bekannt gewordene Angaben von BELLE und Mitarbeitern¹⁹ (D_0 : $4,3 \cdot 10^{-4}$; Q : 88 ± 11 kcal/Mol). Die bei Messungen an (nicht völlig reproduzierbaren) Sinterkörpern naturgemäß nicht unerheblichen Fehlergrenzen für die Aktivierungsenergien der beiden Meßreihen führen zu Überdeckung der Q -Werte. Dennoch halten wir unsere höheren Werte für wahrscheinlicher aus folgenden Erwägungen:

1. Im allgemeinen bewirken sekundäre Effekte, wie Einwirkung von Korngrenzendiffusion, Materialverunreinigungen (Sauerstoffüberschuß) eine *Erniedrigung* der Werte von Q (und D_0).

¹⁹ J. BELLE, A. B. AUSKERN, W. A. BOSTRÖM u. F. S. SUSKO, 4th Internat. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam 1960.

2. Unsere Werte zeigen bessere Übereinstimmung mit den bisher bekannten Ergebnissen von Messungen der Kationelbstdiffusion in Oxyden²⁰. Q (in kcal/Mol angegeben) ist (bei gleicher Gitterstruktur) weitgehend unabhängig von Ionenradius (Mg in MgO : 79, Ca in CaO : 81), nimmt dagegen (bei ähnlicher Struktur) stark mit der Ionenladung zu (Pb in PbO : ca. 70; Sn in SnO_2 : > 110). Hiernach würde zunächst für stöchiometrisches UO_2 ein Wert von Q erwartet, der deutlich > 80 kcal/Mol ist. Auch D_0 stimmt in unserem Fall besser mit der Erwartung²¹ überein.

3. Ein weiteres (wenn auch schwächeres) Argument für $Q > 95$ kcal/Mol ist die Temperaturfunktion⁴ der Viskosität η von stöchiometrischem UO_2 , die gemäß $\eta = k T R^2 / 4 D \Omega$ mit der Diffusionskonstante D (der am wenigsten beweglichen Gitterbausteine) sowie der BOLTZMANN-Konstante k , der absoluten Temperatur T , dem Kornradius R und dem Atomvolumen Ω verknüpft ist.

Für wertvolle Diskussionen danken wir Tekn. Å. ÅKERSTRÖM, für die Unterstützung der Arbeiten dem Schwedischen Rat für Atomforschung.

²⁰ R. LINDNER, Proc. 2. UN-Conf., Geneva 1958, Vol. 20, p. 116.

²¹ CL. ZENER, J. Appl. Phys. **22**, 372 [1951].

Bestimmung kritischer Elektronenenergien für die Bildung negativer Ionen bei Elektronenstoß mittels einer RPD-Methode

Von K. KRAUS

Aus dem I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg
(Z. Naturforsch. **16 a**, 1378—1385 [1961]; eingegangen am 4. Oktober 1961)

In den Gasen NH_3 , CO_2 , H_2S , CS_2 und SO_2 wurde die Bildung negativer Ionen durch Elektronenresonanzefänge massenspektrometrisch untersucht und die Appearance-Potentiale der auftretenden negativen Ionen bestimmt. Durch Anwendung einer vereinfachten RPD-Methode und eines Korrekturverfahrens zur Ausschaltung von Kontaktpotentialdifferenzen konnte eine größere Genauigkeit erzielt werden. Mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers zur Messung der Ionenströme konnten in den schon früher untersuchten Gasen weitere negative Ionen gefunden oder auch mehrere Resonanzmaxima ein und derselben Ionensorte festgestellt werden.

Die Bestimmung der charakteristischen Elektronenenergien für die Bildung negativer Ionen durch Elektroneneinfangprozesse in Gasen ist bekanntlich bei Verwendung konventioneller Elektronenstoß-Ionenquellen mit einer Ungenauigkeit wegen der thermischen Energieverteilung der Elektronen behaftet. Diese Ungenauigkeit hat Fox^{1, 2} durch eine

besondere Anordnung von Elektroden im Elektronenweg weitgehend beseitigen können (*Retarding-Potential-Difference-Method*; RPD-Methode).

Die im hiesigen Institut schon seit längerer Zeit durchgeführten Untersuchungen an negativen Ionen wurden nun mit einem CH 3-Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, unter Verwendung dieser

¹ R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS JR., Rev. Sci. Instrum. **26**, 1101 [1955].

² R. E. FOX, J. Chem. Phys. **30**, 285 [1960].



Methode fortgesetzt. Wegen der bei solchen Versuchen meist zu erwartenden geringen Intensitäten an negativen Ionen wurde auf die von Fox außerdem verwendete Methode der gepulsten Felder verzichtet und nur ein statisches Verfahren benutzt. Hier soll über die Resultate solcher Untersuchungen an einigen Gasen berichtet werden.

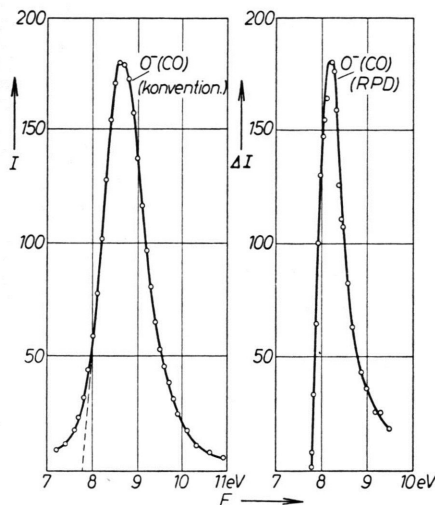


Abb. 1. Vergleich einer konventionellen mit einer RPD-Messung für negative Ionen an O^- -Ionen aus CO. E =Elektronenenergie (unkorrigiert), I =Ionenintensität (willkürliche Einheiten).

Als Demonstration der durch das Verfahren erzielten Verbesserung der Meßkurven zeigt Abb. 1 den Vergleich einer Ionenintensitätskurve für O^- aus CO, die nach der konventionellen Methode aufgenommen wurde, mit einer mit der RPD-Methode aufgenommenen Kurve.

Apparatur

Das verwendete Massenspektrometer (60° -Ablenkung, Ganzmetall, V2A-Stahl) ist bis $400^\circ C$ ausheizbar. Der Restgasdruck beträgt nach mehrstündigem Ausheizen 10^{-7} bis 10^{-6} Torr. Die Ionenquelle hat eine eigene Heizzuführung, mit der sie auch während der Messungen auf $250^\circ C$ gehalten wurde.

Die Ionenquelle mußte für die Messungen mit der vereinfachten RPD-Methode umgebaut werden, wobei die von Fox et al.¹ gemachten Angaben i. allg. übernommen wurden (siehe Abb. 2). Als Heizfaden wurde ein Rheniumband verwendet, das gegen chemisch aggressive Gase, vor allen Dingen Sauerstoff, weniger empfindlich ist als Wolfram. Der Elektronenauffängerstrom betrug 2 bis $3 \mu A$. Ein äußeres Führungsmagnetfeld von ungefähr 80 Oersted diente zur Bündelung der Elektronen.

Die im Stoßraum gebildeten Ionen werden durch ein geeignetes schwaches Ziehfeld herausgezogen und gelangen über ein System von Fokussierungs- und Beschleunigungselektroden durch den Eintrittspalt ($0,3 \text{ mm}$) in das Trennrohr. Der Ionennachweis erfolgte bei

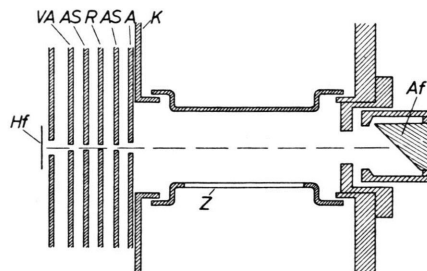


Abb. 2. Anordnung der Elektroden im Elektronenweg der Ionenquelle. Hf Heizfaden; VA Voranode, $0,5 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm}$; AS Abschirmung, $0,5 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm}$; R Retardierung, $0,3 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm}$; A Anode, $1,0 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm}$; K Kästchen; Af Aufwähler; Z Ziehblende, $1,5 \text{ mm} \times 12,0 \text{ mm}$.

dem weitaus größten Teil der Messungen mit einem Ionenauffänger und nachfolgender Gleichstromverstärkung. Die kleinsten nachweisbaren Ströme betragen in diesem Fall 10^{-14} A . Für einige Messungen stand noch ein 18-stufiger Sekundärelektronenervielfacher (SEV) vom ALLEN-Typ zur Verfügung, der von den Atlas-Werken, Bremen, speziell für dieses Gerät vorgesehen ist. Die SEV-Einheit ist vakuumdicht an das Trennrohr angeschlossen und ebenfalls bis maximal $400^\circ C$ ausheizbar. Nennenswerte Änderungen in der Empfindlichkeit nach Belüften und Wiederauspumpen des Analysatorsystems sind im Zeitraum dieser Messungen nicht aufgetreten. Die Gesamtverstärkung des SEV betrug etwa 10^6 . Die kleinsten nachweisbaren Ströme lagen in der Größenordnung von einigen 10^{-17} A .

Meßverfahren

Bei der RPD-Methode wurde zunächst auf die Methode der gepulsten Felder verzichtet. Bei der verwandten statischen Methode werden die Ionen aber nicht in einem feldfreien Raum gebildet, da aus Intensitätsgründen auf ein Ionenziehfeld nicht verzichtet werden konnte.

Der Einfluß dieses Ionenziehfeldes und der durch Verschmutzungen der Elektroden im Elektronenweg hervorgerufenen Kontaktpotentialdifferenzen auf die Elektronenenergieverteilung wurde durch das nachstehende Korrekturverfahren ausgeschaltet, das ebenfalls schon von Fox² angegeben wurde, der aber statt eines Ziehfeldes einen Pusher benutzte.

Da im Falle negativer Ionen die Ziehelektrode auf positivem Potential gegenüber dem Ionisierungsraum liegt, verursacht sie auf Grund ihres Durch-

griffs in den Stoßraum eine zusätzliche Beschleunigung der Elektronen, die sich aber, da sie nach der eigentlichen Beschleunigung durch die Elektrode A (Abb. 2) erfolgt, nicht durch den Einsatzpunkt des am Elektronenauffänger gemessenen Elektronendifferenzstromes feststellen läßt. Sie macht sich aber dadurch bemerkbar, daß sich das gesuchte kritische Potential der nachgewiesenen negativen Ionensorte zu kleineren Elektronenenergien hin verschiebt. Die tatsächlichen kritischen Potentiale wurden gefunden, indem die Ionendifferenzstromkurve für verschiedene Ziehspannungen (0,5 bis 2,5 V in 0,5 V-Schritten) bei sonst ungeänderten Parametern aufgenommen und die sich aus diesen Einzelmessungen ergebenden kritischen Potentiale gegen die Ziehspannung aufgetragen wurden. Aus der Extrapolation der so erhaltenen Geraden (Abb. 3) bis zum Schnitt mit der Abszisse wird ein charakteristisches Potential für die Ziehspannung Null ermittelt, das, abgesehen von späteren Korrekturen, als kritisches Potential der nachgewiesenen Ionensorte angesehen wird (Punkt P_1 in Abb. 3 für O^- aus CO_2).

Der Einsatzpunkt des gleichzeitig zu jeder Ionendifferenzstromkurve mit aufgenommenen Elektronendifferenzstromes müßte nach dem oben Gesagten unabhängig von der eingestellten Ziehspannung bei der Elektronenbeschleunigungsspannung Null Volt liegen. Wegen der sich immer einstellenden Kontaktpotentialdifferenzen wurde dieser Einsatzpunkt hier aber zu negativen Elektronenenergien hin verschoben gefunden. Die für Ziehspannung Null Volt gefundene charakteristische Elektronenenergie der jeweiligen Ionensorte ist also ebenfalls um diesen Wert zu klein und muß um den oben ermittelten Betrag der Elektronenenergie korrigiert werden. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, erhält man z. B. aus dem Abstand der Punkte P_1 und P_2 das genaue Appearance-Potential für O^- -Ionen aus CO_2 .

Dieses Korrekturverfahren ermöglicht es, ohne Eichgas zu arbeiten. In einigen Fällen wurde aber dennoch ein Eichgas verwendet — O^- -Ionen aus CO —, um auch besonders bei chemisch aggressiven Gasen die sich während der Dauer einer Meßreihe rasch ändernden Kontaktpotentialdifferenzen berücksichtigen zu können.

Meßergebnisse

Es wurden zunächst die am hiesigen Institut früher konventionell bestimmten Appearance-Potentiale einiger Gase³ mit der genaueren RPD-Methode nachgeprüft. Einige Gase wurden neu untersucht, und auf Grund der größeren Nachweisempfindlichkeit der SEV-Einheit konnten in manchen Gasen negative Ionen gefunden werden, die bisher in der Literatur unseres Wissens nicht erwähnt worden sind (CS^- - und C^- -Ionen aus CS_2 und S^- -Ionen aus H_2S).

Wegen der genaueren Meßmethode konnten in einigen Fällen unter der Voraussetzung, daß die Ionen ohne kinetische und Anregungsenergien gebildet werden, Aussagen über Dissoziationsenergien oder Elektronenaffinitäten gemacht werden.

Es war aber nur eine Abschätzung der in die Energiebilanz eingehenden unbekanntenen Größen möglich, wenn kinetische oder Anregungsenergien nicht ausgeschlossen werden konnten.

Es wurde bei diesen Untersuchungen darauf verzichtet, auch die Ionenpaarbildungsprozesse zu bestimmen, da die Appearance-Potentiale der bei diesen Prozessen auftretenden negativen Ionen meistens bei Elektronenenergien $>10,0$ eV liegen und eine über diesen Bereich hinausgehende sehr genaue Einstellung der Elektronenbeschleunigungsspannung aus technischen Gründen nicht möglich war, so daß also frühere Meßergebnisse hinsichtlich ihrer Genauigkeit kaum hätten verbessert werden können.

Da in einigen Fällen CO als Eichgas benutzt wurde, wurde zur Überprüfung des oben angegebenen Verfahrens das Appearance-Potential der O^- -Ionen noch einmal bestimmt. Es ergab sich der Wert $AP(O^-)_{CO} = (9,55 \pm 0,05)$ eV, der mit den bekannten Werten⁴⁻⁶ gut übereinstimmt.

a) NH_3 : Ammoniakgas wurde zuletzt von TATE et al.⁷ genauer untersucht, und es erschien daher von Interesse, eine neue Bestimmung des Appearance-Potentials der mit großer Intensität auftretenden NH_2^- -Ionen mit der RPD-Methode vorzunehmen. Diese NH_2^- -Ionen entstammen dem Prozeß $NH_3 + e \rightarrow NH_2^- + H$. Aus Abb. 3 ergibt sich das Appearance-Potential zu

$$AP(NH_2^-)_{NH_3} = (5,19 \pm 0,1) \text{ eV.}$$

³ O. ROSENBAUM, Diplomarbeit, Physikalisches Staatsinstitut, Hamburg 1954.

⁴ C. R. LAGERGREEN, Dissertation, Universit. Minnesota 1955.

⁵ H. D. HAGSTRUM, Rev. Mod. Phys. **23**, 185 [1951].

⁶ J. D. CRAGGS u. H. S. W. MASSEY, Handbuch der Physik, Bd. XXVII, Moleküle I, Springer-Verlag, Berlin 1959.

⁷ M. M. MANN, A. HUSTRULID u. J. T. TATE, Phys. Rev. **58**, 340 [1940].

Für die Dissoziationsenergie dieses Prozesses wurde der Wert ^{8, 9} $D(\text{NH}_2 - \text{H}) = 4,4 \text{ eV}$ angegeben, während für die Elektronenaffinität durch Vergleich verschiedener Ergebnisse der Wert ¹⁰ $\text{EA}(\text{NH}_2) = 1,21 \text{ eV}$ angenommen wurde. Man kommt bei Berücksichtigung dieser Werte zu dem Schluß, daß die Bruchstücke mit kinetischer Energie gebildet werden, da eine Elektronenaffinität kleiner als Null nicht möglich ist.

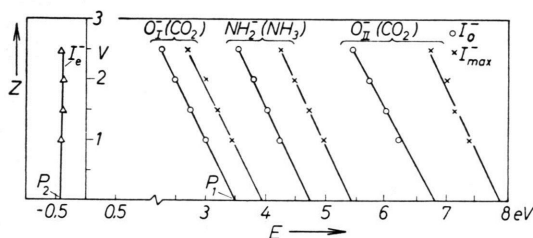


Abb. 3. Änderung der gemessenen Appearance-Potentiale mit der Ziehspannung Z für O^- - und NH_2^- -Ionen aus $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$. E = Elektronenenergie.

Die früher ^{3, 7} nachgewiesenen H^- -Ionen aus NH_3 konnten hier nicht gefunden werden, da sie wegen ihrer kleinen Masse zu stark vom Elektronenführungsmagnetfeld beeinflusst werden, um noch durch das enge Schlitzsystem des Ionenweges auf den Ionenauffänger gelangen zu können.

b) CO_2 : Die Entstehung negativer Ionen durch Elektronenstoß ist bei Kohlendioxyd bis jetzt nur von CRAGGS et al. ¹¹ untersucht worden, der für seine Messungen eine LOZIER-Apparatur verwandte. Er fand bei seinen Untersuchungen eine Gruppe von O^- -Ionen bei einem Appearance-Potential von

$$\text{AP}(\text{O}^-)_{\text{CO}_2} = 6,7 \text{ eV}.$$

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, wurden bei den hiesigen Untersuchungen für die O^- -Ionen zwei Intensitätsmaxima beobachtet, die um nahezu 4 eV auseinanderliegen. Für die Appearance-Potentiale dieser beiden Gruppen ergaben sich die Werte:

$$\text{AP}_I(\text{O}^-) = (3,96 \pm 0,1) \text{ eV},$$

$$\text{AP}_{II}(\text{O}^-) = (7,0 \pm 0,2) \text{ eV}.$$

Unter Verwendung des niedrigeren Appearance-Potential-Wertes und der von BRANSCOMB et al. ¹² bestimmten Elektronenaffinität

$$\text{EA}(\text{O}) = (1,465 \pm 0,005) \text{ eV}$$

ergibt sich mit der bekannten Dissoziationsenergie ¹³ $D(\text{CO} - \text{O}) = 5,5 \text{ eV}$ zwanglos, daß hierbei die Reaktion $\text{CO}_2 + e \rightarrow \text{O}^- + \text{CO}$ innerhalb der Meßgenauigkeit ohne kinetische Energie der Dissoziationsbruchstücke abläuft.

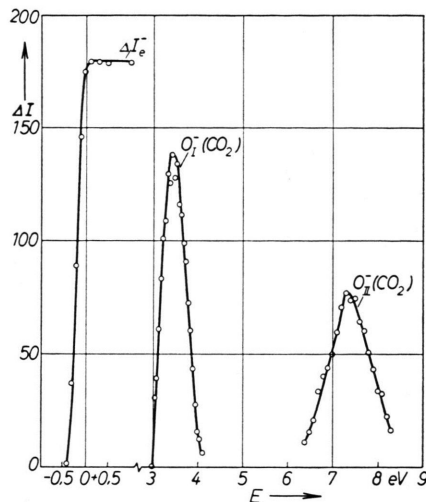


Abb. 4. $\text{O}^- (\text{CO}_2)$ -Ionenintensität ΔI (Differenzienstrom, willkürliche Einheiten) als Funktion der Elektronenenergie E .

Bei dem mit geringerer Intensität auftretenden zweiten Prozeß, dessen Appearance-Potential mit dem von CRAGGS et al. angegebenen Wert recht gut übereinstimmt, kann es sich nicht um eine weitere Dissoziation von $\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}$ handeln, da hierfür eine zusätzliche Dissoziationsenergie von 11,1 eV (s. Anm. ^{6, 14}) nötig wäre. Dieses zweite Intensitätsmaximum der O^- -Ionen kann nur durch einen Prozeß der obigen Art unter Berücksichtigung kinetischer oder Anregungsenergien der Bruchstücke erklärt werden.

Im Bereich bis 10,0 eV konnten außer O^- -Ionen keine anderen negativen Ionen aus CO_2 gefunden werden.

c) H_2S : Bei den Messungen mit Ionenauffänger wurden aus Schwefelwasserstoff mit großer Intensität HS^- -Ionen gefunden, die dem Dissoziationsprozeß $\text{H}_2\text{S} + e \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}$ zuzuschreiben sind. Aus Abb. 5 ergibt sich für das Appearance-Potential:

$$\text{AP}(\text{HS}^-) = (2,19 \pm 0,1) \text{ eV}.$$

⁸ M. SZWARC, Proc. Roy. Soc., Lond. A **198**, 267, 285 [1949].

⁹ M. SZWARC, J. Chem. Phys. **17**, 505 [1949].

¹⁰ H. O. PRITCHARD, Chem. Rev. **52**, 529 [1953].

¹¹ J. D. CRAGGS u. B. A. TOZER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **254**, 229 [1960].

¹² L. M. BRANSCOMB, J. S. SMITH, D. S. BURCH u. S. GELTMAN, Phys. Rev. **111**, 504 [1958].

¹³ T. L. COTTRELL, The Strength of Chemical Bonds, Butterworth, London 1954.

¹⁴ H. D. HAGSTRUM, J. Chem. Phys. **23**, 1178 [1955].

Dieser Wert stimmt mit dem früher^{3, 15} nach der konventionellen Methode ermittelten Wert gut überein.

Für die Dissoziationsenergie $D(\text{HS} - \text{H})$ sind die Werte $(4,0 \pm 0,1) \text{ eV}$ ¹⁶ bzw. $3,8 \text{ eV}$ ¹⁷ angegeben

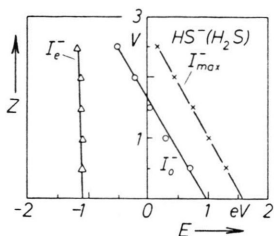


Abb. 5. Änderung der gemessenen Appearance-Potentiale mit der Ziehspannung Z für $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$. E = Elektronenenergie.

worden. Die Elektronenaffinität $\text{EA}(\text{HS})$ ist einmal aus der Gitterenergie¹⁸ zu $\text{EA}(\text{HS}) = 2,60 \text{ eV}$ und zum anderen auf dem Weg über chemische Kreisprozesse¹⁹ $\text{EA}(\text{HS}) = 2,3 \text{ eV}$ berechnet worden. Wegen der Unsicherheit dieser Werte, und da über die bei diesem Prozeß auftretenden kinetischen Energien nichts bekannt ist, kann aus den obigen Daten hier

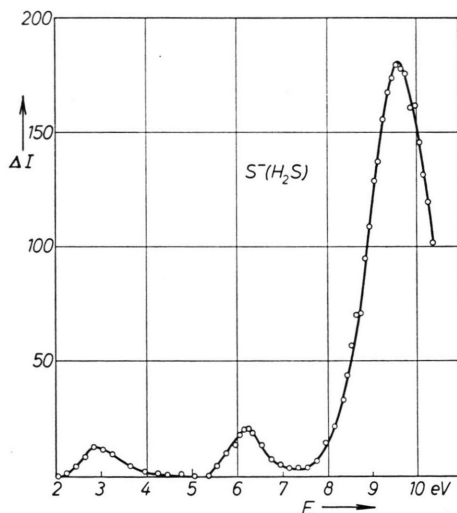


Abb. 6. $\text{S}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Ionenintensität ΔI (Differenzienstrom, willkürliche Einheiten) als Funktion der Elektronenenergie E (korrigiert).

nur eine untere Grenze für die Elektronenaffinität angegeben werden:

$$\text{EA}(\text{HS}) \geq (4,0 - 2,2) \text{ eV} = 1,8 \text{ eV}.$$

Auf Grund der erhöhten Nachweisempfindlichkeit des SEV konnten auch S^- -Ionen nachgewiesen werden, deren Intensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie in Abb. 6 wiedergegeben ist. Für die drei mit unterschiedlicher Intensität auftretenden Resonanzmaxima ergaben sich folgende Appearance-Potential-Werte:

$$\text{AP}_I(\text{S}^-) = (2,15 \pm 0,15) \text{ eV},$$

$$\text{AP}_{II}(\text{S}^-) = (5,35 \pm 0,15) \text{ eV},$$

$$\text{AP}_{III}(\text{S}^-) = (8,1 \pm 0,2) \text{ eV}.$$

Aus den Dissoziationsenergien

$$D(\text{HS} - \text{H}) = (4,0 \pm 0,1) \text{ eV}^{16},$$

$$D(\text{H} - \text{S}) = (3,53 \pm 0,12) \text{ eV}^{20}$$

und $D(\text{H} - \text{H}) = 4,46 \text{ eV}$ ²¹

ergibt sich für den Prozeß $\text{H}_2\text{S} + e \rightarrow \text{S}^- + \text{H}_2$ die Dissoziationsenergie zu $D(\text{S} - \text{H}_2) = 3,07 \text{ eV}$. Die beobachteten Ionen aller drei Gruppen müssen dem oben angenommenen Einfangprozeß zugeschrieben werden, da für die Dissoziation $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ weitere $4,46 \text{ eV}$ nötig wären, und auch die Ionenpaarbildungsprozesse $\text{H}_2\text{S} + e \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^- + \text{H} + e$ oder $\text{H}_2\text{S} + e \rightarrow \text{S}^- + \text{H}_2^+ + e$ nicht vorliegen können, denn die in die Energiebilanz dieser Prozesse eingehenden Ionisierungspotentiale von H bzw. H_2 sind²²

$$\text{IP}(\text{H}) = 13,6 \text{ eV} \quad \text{und} \quad \text{IP}(\text{H}_2) = 15,4 \text{ eV}.$$

Für die Elektronenaffinität des Schwefels liegen sehr unterschiedliche Werte vor: Durch Photoablösung wurde²³ $\text{EA}(\text{S}) = (2,07 \pm 0,07) \text{ eV}$ gemessen und durch Rechnung²⁴ $\text{EA}(\text{S}) = 2,79 \text{ eV}$ bestimmt. Wegen der fehlenden Kenntnis über kinetische Energien kann aus den vorliegenden Messungen nur eine untere Grenze für die Elektronenaffinität angegeben werden, nämlich

$$\text{EA}(\text{S}) \geq (3,07 - 2,15) \text{ eV} \approx 0,9 \text{ eV}.$$

d) CS_2 : Im Rahmen der Untersuchungen über Ladungsübertragungsprozesse, über die an anderer

¹⁵ O. ROSENBAUM u. H. NEUERT, Z. Naturforsch. **9 a**, 990 [1954].
¹⁶ J. L. FRANKLIN u. H. E. LUMPKIN, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1023 [1952].
¹⁷ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, 2, Molekeln I, Springer-Verlag, Berlin 1951.
¹⁸ K. B. JADZIMIRSKIJ, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. **411**, 453 [1947].
¹⁹ W. TEICHERT u. W. KLEMM, Z. anorg. Chem. **246**, 11 [1941].
²⁰ D. A. RAMSAY u. J. W. C. JOHNS, Canad. J. Phys. **39**, 210 [1961].

²¹ G. J. SCHULZ, Phys. Rev. **113**, 816 [1959].
²² W. FINKELNBURG, Einführung in die Atomphysik, Springer-Verlag, 5. u. 6. Aufl., Berlin 1958.
²³ L. M. BRANSCOMB u. J. S. SMITH, J. Chem. Phys. **25**, 598 [1956].
²⁴ H. R. JOHNSON u. F. ROHRLICH, Nature, Lond. **183**, 244 [1959].
²⁵ K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Proc. V. Int. Konf. über Ionisationsphänomene in Gasen, München 1961 (im Druck).

Stelle²⁵ berichtet wurde, wurde festgestellt, daß neben den bisher³ bekannten S^- -Ionen aus CS_2 auch C^- - und CS^- -Ionen durch Elektronenresonanzeinfang gebildet werden können, deren Intensität aber gegenüber der der S^- -Ionen allerdings so gering ist, daß sie nur mit dem Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen werden konnten. In CS_2 sind also folgende Dissoziationsprozesse möglich:

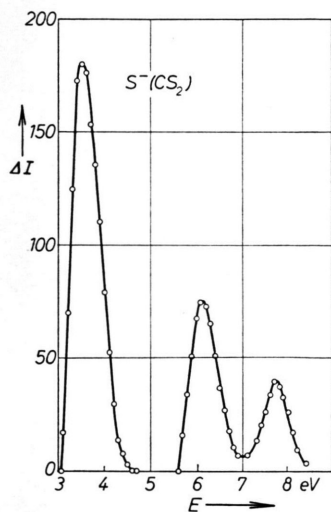
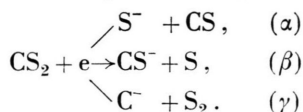


Abb. 7.

Abb. 7. $S^-(CS_2)$ -Ionenintensität ΔI (Differenzienstrom, willkürliche Einheiten) als Funktion der Elektronenenergie E (korrigiert).

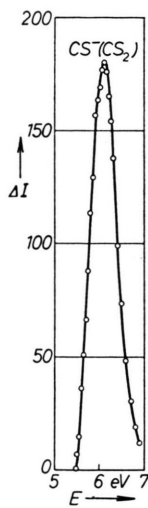


Abb. 8.

Abb. 8. $CS^-(CS_2)$ -Ionenintensität ΔI (Differenzienstrom, willkürliche Einheiten) als Funktion der Elektronenenergie E (korrigiert).

Aus Abb. 7 geht hervor, daß im Gegensatz zu ROSENBAUM³ drei Resonanzmaxima für die S^- -Ionen beobachtet wurden, für deren Appearance-Potentiale folgende Werte gefunden wurden:

$$\begin{array}{l}
 AP_I(S^-) = (3,04 \pm 0,1) \text{ eV,} \\
 AP_{II}(S^-) = (5,6 \pm 0,15) \text{ eV,} \\
 AP_{III}(S^-) = (7,2 \pm 0,2) \text{ eV.}
 \end{array}$$

Für das Appearance-Potential der nur mit einem Maximum auftretenden CS^- -Ionen ergab sich (Abb. 8):

$$AP(CS^-) = (5,5 \pm 0,1) \text{ eV.}$$

In beiden Fällen wurde die Energieskala mit dem Appearance-Potential-Wert der O^- -Ionen aus dem gleichzeitig mit eingelassenen CO geeicht.

Die Dissoziationsenergie für den Prozeß $CS_2 \rightarrow CS + S$ beträgt nach SMITH und BLEWETT²⁶ 4,1 eV. Neuere Werte sind uns nicht bekannt geworden. Aus der Energiebilanz des Prozesses (β) folgt, daß die CS^- -Ionen mit kinetischer Energie gebildet werden müssen, da eine Elektronenaffinität kleiner als Null nicht möglich ist:

$$\begin{array}{l}
 EA(CS) = D(CS - S) - AP(CS^-) + E_{kin}, \\
 EA(CS) = -1,4 \text{ eV} + E_{kin}.
 \end{array}$$

Für die kinetische Energie bei (β) muß also gelten: $E_{kin} > 1,4 \text{ eV}$.

Aus dem Prozeß (α) läßt sich nochmals eine untere Grenze für die Elektronenaffinität des Schwefels angeben:

$$EA(S) \geq D(CS - S) - AP(S^-); \quad EA(S) \geq 1,1 \text{ eV.}$$

Da für eine Dissoziation in $CS \rightarrow C + S$ weitere ($7,2 \pm 1,0$) eV²⁷ nötig sind, müssen alle drei S^- -Gruppen dem Einfangprozeß (α) zugeschrieben werden. Eine Deutung der zweiten und dritten Gruppe kann hier nicht gegeben werden.

Aus Abb. 9 ist ersichtlich, daß auch die C^- -Ionen mit zwei Resonanzmaxima auftreten, für deren Appearance-Potentiale folgende Werte gefunden wurden:

$$\begin{array}{l}
 AP_I(C^-) = (6,2 \pm 0,2) \text{ eV,} \\
 AP_{II}(C^-) = (7,5 \pm 0,3) \text{ eV.}
 \end{array}$$

Diese Intensitätskurven konnten wegen der geringen C^- -Ionen-Intensitäten nur nach der konventionellen Methode aufgenommen werden.

Die Elektronenaffinität des Kohlenstoffs wurde von BRANSCOMB et al.¹² mit Ergebnissen von LAGERGREEN⁴ bestimmt zu $EA(C) = (1,12 \pm 0,05) \text{ eV}$.

Da bisher und auch hier nicht festgestellt worden ist, ob die Ionen mit kinetischer oder Anregungsenergie gebildet werden, ergibt sich aus der Energiebilanz dieses Prozesses (γ) für die Dissoziationsenergie von $CS_2 \rightarrow C + S_2$ nur eine obere Grenze:

$$D(C - S_2) \leq (6,2 \pm 1,1) \text{ eV} = 7,3 \text{ eV.}$$

e) SO_2 : Schwefeldioxyd wurde in letzter Zeit häufiger untersucht, und es konnten i. allg. die in der Literatur bekannten Werte für die Appearance-Potentiale bestätigt werden. Sowohl die O^- - als auch die SO^- -Ionen zeigen zwei Resonanzmaxima, ein Effekt, der an SO_2 auch schon von REESE et al.²⁸ be-

²⁶ H. D. SMITH u. J. P. BLEWETT, Phys. Rev. **46**, 276 [1934].

²⁷ A. G. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall, 2. Aufl., London 1953.

obachtet wurde (Abb. 10). Die zweiten Maxima sind aber intensitätsmäßig sehr viel schwächer, so daß sie hier erst mit dem SEV mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten. Die Bestimmung der Ap-

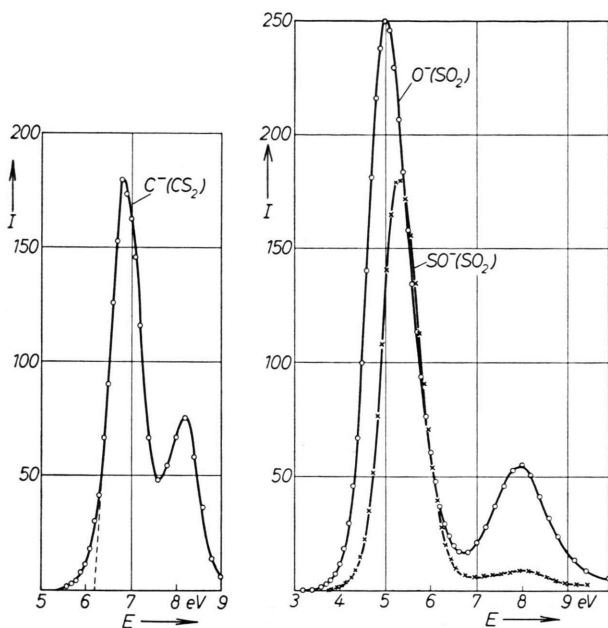


Abb. 9.

Abb. 9. $C^-(CS_2)$ -Ionenintensität I (willkürliche Einheiten) als Funktion der Elektronenenergie E (korrigiert). Konventionelle Meßmethode.

Abb. 10.

Abb. 10. $O^-(SO_2)$ - und $SO^-(SO_2)$ -Ionenintensität I (willkürliche Einheiten) als Funktion der Elektronenenergie E (korrigiert). Konventionelle Meßmethode.

pearance-Potentiale dieser zweiten Gruppen konnte daher auch nur nach der konventionellen Methode erfolgen, während die Appearance-Potentiale der ersten Gruppen mit der genaueren RPD-Methode und nach dem eingangs geschilderten Korrekturverfahren ermittelt werden konnten, wie dies für die O^- -Ionen aus SO_2 und dem gleichzeitig als Eichgas mit eingelassenen CO aus der Abb. 11 hervorgeht:

$$\begin{aligned} AP_I(O^-) &= (4,21 \pm 0,1) \text{ eV}, \\ AP_{II}(O^-) &= 6,6 \text{ eV}, \\ AP_I(SO^-) &= (4,58 \pm 0,1) \text{ eV}, \\ AP_{II}(SO^-) &= 7,1 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Diese Werte stimmen mit denen von REESE et al.²⁸ gut überein.

²⁸ R. M. REESE, V. H. DIBELER u. J. L. FRANKLIN, J. Chem. Phys. **29**, 880 [1958].

²⁹ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 9 B: Schwefelverbindungen (1953).

Aus der Energiebilanz für den Prozeß $SO_2 + e \rightarrow O^- + SO$ erhält man unter der Annahme über verschwindende kinetische Energien mit dem bekannten¹² Wert für die Elektronenaffinität des Sauerstoffs $EA(O) = (1,465 \pm 0,005) \text{ eV}$ für die Dissoziationsenergie

$$D(SO - O) = (4,21 + 1,47) \text{ eV} = (5,68 \pm 0,1) \text{ eV}.$$

Dies ist durchaus in Einklang mit dem bekannten Wert²⁹ von $D(SO - O) = 5,85 \text{ eV}$.

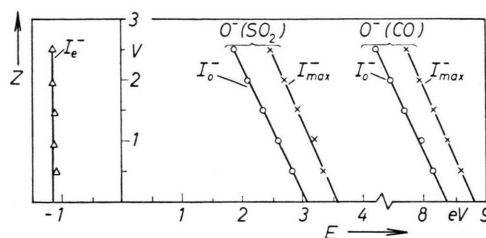


Abb. 11. Änderung der gemessenen Appearance-Potentiale mit der Ziehspannung Z für O^- -Ionen aus SO_2 und CO . E = Elektronenenergie.

Aus dem Prozeß $SO_2 \rightarrow e + SO^- + O$ läßt sich für die Elektronenaffinität des SO ein Grenzwert ermitteln: $EA(SO) = D(SO - O) - AP(SO^-) + E_{kin}$; $EA(SO) \geq (1,10 \pm 0,1) \text{ eV}$. Dieser Wert für die Elektronenaffinität des SO scheint plausibel, da aus den Messungen über Ladungsübertragung an²⁵ SO_2 eine Umladung von SO^- zu SO_2^- stattfindet; nicht aber von O^- zu SO_2^- , so daß die Elektronenaffinität des SO_2 kleiner sein muß als die des Sauerstoffs, aber größer als die von SO :

$$EA(SO) \leq EA(SO_2) < EA(O).$$

Wie weitere Untersuchungen ergeben haben³⁰, muß die Elektronenaffinität von SO zwischen 1,0 und 1,1 eV liegen. Demnach müssen die SO^- -Ionen aus diesem Prozeß ohne kinetische Energien gebildet werden.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurden für die S^- -Ionen ebenfalls mehrere Resonanzmaxima gefunden. Das Appearance-Potential des weitaus stärksten Maximums wurde gefunden zu

$$AP(S^-) = (3,75 \pm 0,15) \text{ eV}.$$

Dieses Maximum ist auch schon früher³ festgestellt worden. Diesen Wert kann man für eine weitere Abschätzung der Elektronenaffinität des Schwefels benutzen. Da die S^- -Ionen schon bei verhältnismäßig

³⁰ K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Z. Naturforsch. **16a**, 1385 [1961]; nachstehend.

niedrigen Energien gefunden wurden, ist naheliegend, daß sie der Reaktion $\text{SO}_2 + e \rightarrow \text{S}^- + \text{O}_2$ entstammen. Die Dissoziationsenergie läßt sich aus $D(\text{SO} - \text{O}) = 5,68 \text{ eV}$, $D(\text{S} - \text{O}) = 5,36 \text{ eV}$ ³¹ und $D(\text{O} - \text{O}) = 5,1 \text{ eV}$ ⁵ berechnen zu $D(\text{S} - \text{O}_2) = 5,94 \text{ eV}$.

Aus der Energiebilanz dieses Prozesses erhält man für die Elektronenaffinität des Schwefels

$$EA(\text{S}) \geq 2,2 \text{ eV.}$$

Dieser Wert liegt wesentlich höher als der beim H_2S oder CS_2 gefundene, stimmt aber besser mit dem von BRANSCOMB²³ angegebenen überein.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. NEUERT für die Unterstützung dieser Arbeit und für zahlreiche Diskussionen herzlich danken. Ebenfalls danke ich dem Bundesministerium für Atomkernenergie für die Bereitstellung der Mittel.

³¹ D. G. H. MARSDEN, J. Chem. Phys. **31**, 1144 [1959].

Über Stöße langsamer negativer Ionen mit Ladungsübertragung

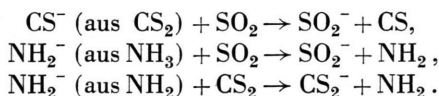
Von K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING und H. NEUERT

Aus dem I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg
(Z. Naturforschg. **16 a**, 1385—1387 [1961]; eingegangen am 4. Oktober 1961)

Mit Hilfe eines Massenspektrometers wurden Stoßprozesse langsamer negativer Ionen mit anderen Gasmolekülen beobachtet, bei denen es zu einer Ladungsübertragung kam. Dabei führten Stöße von CS^- -Ionen mit SO_2 -Molekülen zu SO_2^- und von NH_2^- mit SO_2 bzw. CS_2 -Molekülen zu SO_2^- und zu CS_2^- . Aus Abschätzungen über die verschiedenen Elektronenaffinitäten kann $EA(\text{SO})$ zu etwa 1 eV ermittelt werden; $EA(\text{SO}_2)$ ist dann nur höchstens 0,1 eV größer.

In einer früheren Veröffentlichung ist über Umladungseffekte negativer Ionen in den Gasen berichtet worden¹, aus denen sie primär durch Elektroneneinfang gebildet worden sind. Ein ausgedehntes Gebiet für weitere Untersuchungen stellen nun die Stoßprozesse solcher langsamer negativer Ionen mit anderen Gasen dar. Dabei kann es auch zur Entstehung von bisher unbekanntem negativen Ionen kommen, und es können weitere Abschätzungen über Elektronenaffinitäten gemacht werden. Einige derartige Untersuchungen sind z. B. schon von HENGLEIN u. Mitarb.² durchgeführt worden.

Nachstehend sind einige Reaktionen dieser Art angegeben, die wir hier untersucht haben. Die Apparatur ist dieselbe, wie sie schon früher¹ beschrieben wurde. Eine ausführliche Darstellung hat KRAUS³ gegeben.



Zunächst wurden die Gase CS_2 und SO_2 gemeinsam in die Ionenquelle des Massenspektrometers

eingelassen und nach SO_2^- -Ionen gesucht. Im CS_2 können mit guter Intensität z. B. CS^- -Ionen durch Dissoziation mit Elektroneneinfang gebildet werden. Diese negativen Ionen verfügen dann über kinetische Energien von höchstens wenigen eV.

Abb. 1 zeigt, daß nun SO_2^- -Ionen gerade bei der charakteristischen Elektronenenergie auftreten, bei der die CS^- -Ionen durch Elektronenresonanzeinfang aus CS_2 gebildet werden. Die Entstehung der SO_2^- -Ionen ist also offensichtlich mit der der CS^- -Ionen verknüpft und ist sehr wahrscheinlich auf Stöße der CS^- -Ionen mit neutralen SO_2 -Molekülen zurückzuführen, bei denen schließlich die negative Ladung auf die SO_2 -Moleküle übergeht. Die Zuordnung kann hier ganz eindeutig getroffen werden, da die Messung wegen der hohen Intensitäten mit der RPD-Methode von Fox et al.⁴ durchgeführt werden konnte. Deutlich kann die Umladung der CS^- -Ionen zu SO_2^- von der Umladung der bei etwas niedrigerer Elektronenenergie aus SO_2 entstandenen SO^- -Ionen zu SO_2^- (vgl. ¹) getrennt werden. Die Entstehung der einzelnen Ionensorten ist in dem unteren Teil der Abb. 1 gesondert noch einmal aufgetragen. Eine

¹ K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Proc. V. Int. Konf. über Ionisationsphänomene in Gasen, München 1961 (im Druck).

² A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. **31**, 1426 [1959].

³ K. KRAUS, Z. Naturforschg. **16 a**, 1378 [1961]; voranstehend.

⁴ R. E. FOX, D. J. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS JR., Rev. Sci. Instrum. **26**, 1101 [1955].