

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

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

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

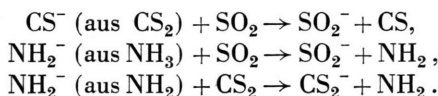
Von K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING und H. NEUERT

Aus dem I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg
(Z. Naturforsch. **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 $\text{EA}(\text{SO})$ zu etwa 1 eV ermittelt werden; $\text{EA}(\text{SO}_2)$ ist dann nur höchstens $0,1 \text{ eV}$ 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 unbekannten 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. Naturforsch. **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].



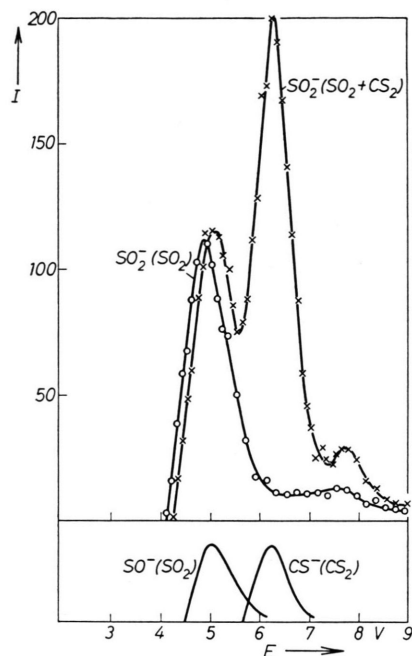


Abb. 1. Ladungsübertragung von CS_2^- -Ionen auf SO_2 in Abhängigkeit von der Elektronenenergie E (gemessen mit einer vereinfachten RPD-Methode). I = Ionenintensität in willkürlichen Einheiten.

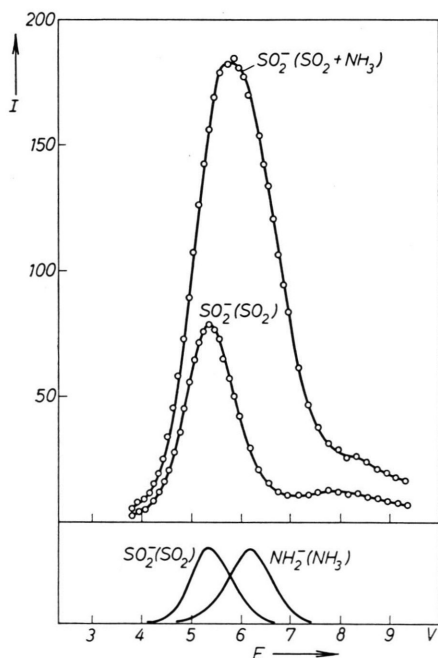


Abb. 2. Ladungsübertragung von NH_2^- -Ionen auf SO_2 in Abhängigkeit von der Elektronenenergie E (konventionelle Meßmethode). I = Ionenintensität in willkürlichen Einheiten.

⁵ L. M. BRANSCOMB, J. S. SMITH, D. S. BURCH u. S. GELTMAN, Phys. Rev. **111**, 504 [1958].

Umladung von O^- -Ionen aus SO_2 zu CS_2^- ist nicht zu erwarten, da die Elektronenaffinität von O^- mit ⁵ 1,465 eV verhältnismäßig groß ist. Die $\text{EA}(\text{CS}_2)$ ist nach den berichteten Untersuchungen ¹ kleiner als die $\text{EA}(\text{C})$; diese ist wiederum zu 1,12 eV bekannt ⁵.

Daß hier keine Umladungen von SO^- zu CS_2^- beobachtet wurden, weist ebenfalls auf einen recht niedrigen Wert der $\text{EA}(\text{CS}_2)$ hin, da die $\text{EA}(\text{SO})$ zu $\geq (1,10 \pm 0,1)$ eV gefunden worden ist ³.

In einem Gemisch von NH_3 und SO_2 wurden primär NH_2^- -Ionen aus NH_3 erzeugt. In Abb. 2 ist aus dem Verlauf der SO_2^- -Kurve als Funktion der Elektronenenergie zu sehen, daß offenbar neben der Umladung von SO^- -Ionen auch solche von NH_2^- -Ionen zu SO_2^- stattgefunden haben. Die charakteristischen Energien für die Entstehung der einzelnen Ionensorten sind hier wenig voneinander verschieden (vgl. ³); außerdem mußte hier aus Intensitätsgründen auf die RPD-Methode verzichtet werden, so daß die Intensitätsmaxima für die Umladung von SO_2^- -Ionen und von NH_2^- -Ionen zu SO_2^- nicht mehr zu trennen waren.

Auch in einem Gemisch aus NH_3 und CS_2 wurden Umladungen beobachtet, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Da hier die kritischen Energien für die Bildung von NH_2^- -Ionen aus NH_3 und für CS_2^- -Ionen aus CS_2

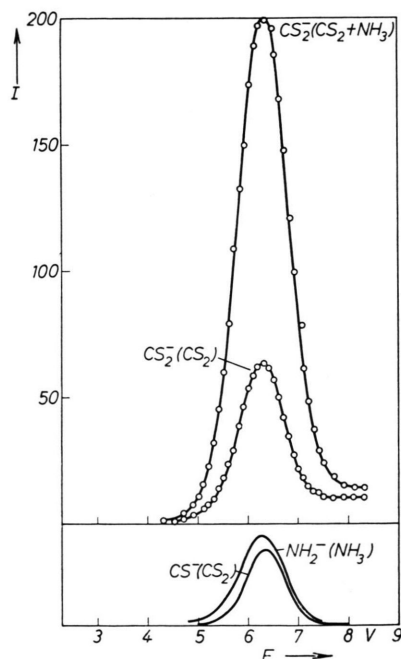


Abb. 3. Ladungsübertragung von NH_2^- -Ionen auf CS_2 in Abhängigkeit von der Elektronenenergie E (konventionelle Meßmethode). I = Ionenintensität in willkürlichen Einheiten.

durch Elektronenresonanzeinfang kaum verschieden sind, kann in diesem Fall nur aus der Zunahme der CS_2 -Ionen-Intensität im Falle der Beimengung von NH_3 unter Berücksichtigung der Gasdrucke in der Ionenquelle auf die Umladung geschlossen werden. Aus den Gasdrucken in der Ionenquelle des Massenspektrometers und den beobachteten Intensitätsverhältnissen der primären und sekundären Ionen lassen sich die Wirkungsquerschnitte für die Umladungen zu 10^{-15} bis 10^{-14} cm² abschätzen.

Aus den Beobachtungen ergeben sich die folgenden Aussagen über die Elektronenaffinitäten der beteiligten negativen Ionen:

$$\begin{aligned} \text{EA}(\text{SO}_2) &\geq \text{EA}(\text{CS}), \\ \text{EA}(\text{SO}_2) &\geq \text{EA}(\text{NH}_2), \\ \text{EA}(\text{CS}_2) &\geq \text{EA}(\text{NH}_2). \end{aligned}$$

Da nach den früheren Beobachtungen¹

$$\text{EA}(\text{SO}_2) \geq \text{EA}(\text{SO}), \quad \text{d. h.} \quad \geq (1,10 \pm 0,1) \text{ eV},$$

aber auch $\text{EA}(\text{SO}_2) < \text{EA}(\text{O}) = 1,47 \text{ eV}$ ist, liegt $\text{EA}(\text{SO}_2)$ zwischen 1,0 und 1,47 eV. Da aber weiterhin keine Umladungen von C^- -Ionen aus CS_2 in SO_2 beobachtet worden sind, d. h.

$$\text{EA}(\text{SO}_2) < \text{EA}(\text{C}) = 1,12 \text{ eV},$$

muß $\text{EA}(\text{SO}_2)$ zwischen 1,0 und 1,12 eV liegen. Es muß also auch $\text{EA}(\text{SO}) < \text{EA}(\text{C})$ sein. Innerhalb der Fehler der Messungen ist demnach $\text{EA}(\text{SO})$ nahe bei 1 eV und $\text{EA}(\text{SO}_2)$ wenig größer.

Ferner ist¹ $\text{EA}(\text{CS}_2) < \text{EA}(\text{C}) = 1,12 \text{ eV}$; es ist aber $\text{EA}(\text{CS}_2) \geq \text{EA}(\text{NH}_2)$. $\text{EA}(\text{NH}_2)$ ist daher vermutlich etwa 1 eV. Dieser Wert ist durchaus mit dem von PRITCHARD⁶ aus chemischen Daten errechneten Wert von 1,21 eV verträglich.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

⁶ H. O. PRITCHARD, Chem. Rev. **52**, 529 [1953].

Cosmogenic Rare Gas Ratios in Iron Meteorites

By DAVID E. FISHER

Department of Engineering Physics and Center for Radiophysics and Space Research,
Cornell University, Ithaca, New York

(Z. Naturforsch. **16 a**, 1387—1390 [1961]; eingegangen am 21. August 1961)

Rare gas abundances in iron meteorites are compared with cross section ratios from high energy bombardments. A meteoritic low-energy flux (below 1 GeV) of about 13 times the high energy flux (above 1 GeV) is found. About half the helium is produced by this low energy flux.

In two recent papers^{1,2} results are reported on measurements made on the rare gases produced by cosmic rays in iron meteorites, and on the same nuclides produced in targets irradiated by high energy proton accelerators. It is pointed out that the $\text{He}^4/\text{Ne}^{21}$ and $\text{He}^4/\text{Ar}^{38}$ cross section ratios are lower in iron targets at all energies in the range 0.45–6.0 GeV than these same ratios measured in the meteorites. This may be interpreted as indicating significant production of He^4 at energies below the neon and argon thresholds.

Since neon and argon have different excitation functions, particularly at lower energies, some information on the energy dependence of cosmogenic nuclide production in the meteorites may be obtained by investigating this interpretation quantitatively,

in the manner used by WÄNKE³. The cosmogenic abundance ratios found in the meteorites are described by

$$\frac{[\text{He}^4]}{[\text{Ar}^{38}]} = \frac{\bar{\sigma}_{\text{He}^4}^h F_h + \bar{\sigma}_{\text{He}^4}^m F_m + \bar{\sigma}_{\text{He}^4}^l F_l}{\bar{\sigma}_{\text{Ar}^{38}}^h F_h + \bar{\sigma}_{\text{Ar}^{38}}^m F_m}, \quad (1a)$$

$$\frac{[\text{Ne}^{21}]}{[\text{Ar}^{38}]} = \frac{\bar{\sigma}_{\text{Ne}^{21}}^h F_h + \bar{\sigma}_{\text{Ne}^{21}}^m F_m}{\bar{\sigma}_{\text{Ar}^{38}}^h F_h + \bar{\sigma}_{\text{Ar}^{38}}^m F_m}, \quad (1b)$$

where F is the flux of cosmic ray nucleons within the meteoritic mass. The subscripts h, m, l, refer to the high energy radiation (above 1 GeV), the medium-energy radiation (between 0.5 and 1 GeV), and the low-energy radiation (below 0.5 GeV). $\bar{\sigma}_i^j$ is the mean cross section for production of nuclide i in the energy range j . The excitation functions have

¹ D. E. FISHER and O. A. SCHAEFFER, Geochim. Cosmochim. Acta **20**, 5 [1960].

² D. E. FISHER and O. A. SCHAEFFER, in preparation.

³ H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **15 a**, 953 [1960].