

Secondary Ion	Reaction	i_s/i_p^*
$C_4N_4^+$	a) $C_2N_2^+ + C_2N_2 \rightarrow C_4N_4^+$	$4 \cdot 10^{-5}$
$C_3N_3^+$	b) $C_2N_2^{+*} + C_2N_2 \rightarrow C_3N_3^+ + CN$	$> 2.4 \cdot 10^{-4}$
$C_4N_2^+$	c) $C_2N_2^{+*} + C_2N_2 \rightarrow C_4N_2^+ + N_2$ (20%)	$\sim 1.6 \cdot 10^{-6}$
	d) $C_2^+ + C_2N_2 \rightarrow C_4N_2^+$ and/or	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$
	e) $C_2N^+ + C_2N_2 \rightarrow C_4N_2^+ + N$ } (80%)	
$C_3N_2^+$	f) $CN^+ + C_2N_2 \rightarrow C_3N_2^+ + N$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
C_4N^+	g) $C_2N^+ + C_2N_2 \rightarrow C_4N^+ + N_2$ and/or	$\sim 5.0 \cdot 10^{-4}$
	h) $C_2^+ + C_2N_2 \rightarrow C_4N^+ + N$	
C_3N^+	i) $C_2N^+ + C_2N_2 \rightarrow C_3N^+ + CN_2$ and/or	$\sim 1.8 \cdot 10^{-2}$
	j) $C_2^+ + C_2N_2 \rightarrow C_3N^+ + CN$	
C_4^+	k) $C_2N^+ + C_2N_2 \rightarrow C_4^+ + N_2 + N$ and/or	$\sim 4.0 \cdot 10^{-4}$
	l) $C_2^+ + C_2N_2 \rightarrow C_4^+ + N_2$	

* i_s/i_p of the reaction $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$ was equal to $2 \cdot 10^{-2}$ at the same pressure in the gas reservoir and the same repeller field strength.

Table 2. Ion-Molecule Reactions in Cyanogen.

The only possible precursor of these ions would seem to be an excited $C_2N_2^+$ carrying about 2.0 eV of excess energy. Reactions of excited ions with molecules have recently been found in a number of aromatic and

double or triple bond containing compounds as well as in iodine ⁷⁻⁹. It seems that ions having relatively long-lived excitational energy are quite frequently formed by electron impact in types of molecules such as these.

⁷ A. HENGLEIN and G. A. MUCCINI, Z. Naturforschg. **15** a, 584 [1960].

⁸ V. CERMAK and Z. HERMAN, J. Chim. Physique **57**, 717 [1960].

⁹ A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. **17** a, 37 [1962].

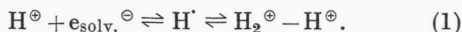
O[•]-Radikationen bei der Radiolyse von alkalischem Eis

VON DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE UND KLAUS EIBEN

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Strahlenchemisches Laboratorium

(Z. Naturforschg. **18** a, 99–101 [1963]; eingegangen am 1. Dezember 1962)

In zahlreichen Arbeiten über die Radiolyse wäßriger Lösungen konnte sichergestellt werden, daß das H-Radikal in Abhängigkeit vom p_H in einer sauren ^{1a-e}, einer neutralen ^{2a-d} und einer basischen ^{3a-i} Form vorliegen kann:



Die basische Form des H-Radikals stellt das solvatisierte

Elektron dar, die saure das positiv geladene Wasserstoffmoleküllion.

Analog dazu sollte auch das OH-Radikal in Abhängigkeit vom p_H -Wert in verschiedenen Formen auftreten:



Nach (2) besteht die basische Form des OH-Radikals aus einem einfach negativ geladenen Sauerstoffatomion und die saure Form aus dem positiv geladenen Wasserstoffmoleküllion.

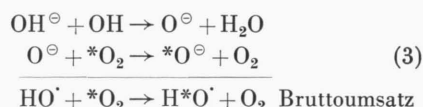
Für das Auftreten des O[•]-Radikals ⁴ in γ -bestrahlten, wäßrigen Lösungen gibt es bisher nur Hinweise aus kinetischen Untersuchungen. HART, GORDON und HUTCHINSON ⁵ haben beobachtet, daß unter γ -Bestrahlung schwerer Sauerstoff (¹⁶O) mit Wasser nur dann mit großer Geschwindigkeit austauscht, wenn der p_H -

¹ a) J. J. WEISS, Nature, Lond. **165**, 728 [1950]. b) T. RIGG u. J. J. WEISS, J. Chem. Soc. **1952**, 4198. c) G. CZAPSKI, J. JORTNER u. G. STEIN, J. Phys. Chem. **63**, 1769 [1959]. d) J. JORTNER, R. LEVINE, M. OTTOLEUGHI u. G. STEIN, J. Phys. Chem. **65**, 1232 [1961]. e) E. J. HAYON, J. Phys. Chem. **65**, 1937 [1961].
² a) J. J. WEISS, Nature, Lond. **153**, 748 [1944]. b) N. F. BARR u. A. O. ALLEN, J. Phys. Chem. **63**, 928 [1959]. c) C. J. HOCHANDEL in: M. BURTON, J. S. KIRBY-SMITH u. J. L. MAGEE, Comparative Effects of Radiation, John Wiley & Sons, New York 1960, p. 151. d) E. J. HART u. R. L. PLATZMAN in: M. ERRERA u. A. FORSSBERG, Mechanism in Radiobiology, Vol. I, Academic-Press, New York 1961, p. 93.
³ a) J. J. WEISS, Ann. Rev. Phys. Chem. **4**, 143 [1953]. b) E. HAYON u. J. J. WEISS, Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful

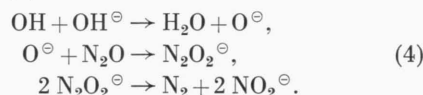
Uses of Atomic Energy, Geneva **29**, 80 [1958]. — c) J. H. BAXENDALE u. G. HUGHES, Z. Phys. Chem., N. F. **14**, 306 [1958]. d) J. J. WEISS, Nature, Lond. **186**, 751 [1960]. e) J. JORTNER u. S. RABANI, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4868 [1961]. f) G. CZAPSKI u. H. A. SCHWARZ, J. Phys. Chem. **66**, 471 [1962]. g) E. COLLINSON, F. S. DANTON, D. R. SMITH u. S. TAZUKÉ, Proc. Chem. Soc., Lond. **1962**, 140. h) D. SCHULTE-FROHLINDE u. K. EIBEN, Z. Naturforschg. **17** a, 445 [1962]. i) E. J. HART u. J. W. BOAG, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4090 [1962].
⁴ Das Auftreten von O[•]-Radikalen in KCl-Ionenkristallen ist kürzlich von W. SANDER gefunden worden (Z. Phys. **169**, 353 [1962]).
⁵ E. J. HART, S. GORDON u. D. A. HUTCHINSON, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5548 [1952]; **75**, 6165 [1953]; **78**, 1768 [1956].



Wert größer als 11 ist. Sie führen das nach (3) auf das Auftreten von O^{\ominus} -Radikationen zurück:



DAINTON und PETERSON⁶ konnten zeigen, daß bei einem pH -Wert zwischen 11 und 12,2 der G -Wert der Stickstoffbildung bei der γ -Bestrahlung wäßriger N_2O -Lösungen von 3,1 auf 4,15 steigt. Da das OH -Radikal N_2O nicht angreift, nehmen die Autoren an, daß das ab pH 11 im Gleichgewicht mit OH -Radikalen vorliegende O^{\ominus} -Radikation für die zusätzliche Stickstoffentwicklung nach (4) verantwortlich ist⁷:



HOCHANADEL⁸ wies nach, daß Wasserstoff von OH -Radikalen nach (5) nicht mehr angegriffen wird, wenn der pH -Wert 12 übersteigt:



Zur Deutung nimmt HOCHANADEL das Auftreten des O^{\ominus} -Radikations an, da dieses Radikal weniger reaktionsfähig sein sollte⁹ als das OH -Radikal.

In der vorliegenden Arbeit wird über Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an bestrahltem, alkalischem Eis berichtet. Die erhaltenen Ergebnisse stützen die Annahme, daß das OH -Radikal im alkalischen Bereich in Form des O^{\ominus} -Radikations auftritt.

Experimentelles: Die Spektren wurden mit einem ESR-Spektrometer Varian Associates V 4500 aufgenommen, ausgerüstet mit einem 12-inch-Magnet-system und einer Temperiertvorrichtung. Die Klystron-ausgangsleistung betrug für die Spektren 1 A, B, D und E ca. 75 mW, für 1 C und F 1,5 mW. Magnetfeldmodulation: 3,1 Gauss. Die Präparation der Proben erfolgte durch rasches Unterkühlen von entgasteten Lösungen in einem Nylonschlauch (3 mm ϕ) auf 77 °K und Überführen der vorgeformten Eisstäbchen in Quarzröhrchen (3,5 mm ϕ). Die im abgeschmolzenen, evakuierten Röhrchen frei beweglichen Eisproben wurden bei 77 °K im einen Ende des Röhrchens bestrahlt und im anderen Ende ESR-spektrometrisch vermessen. Als Strahlenquelle diente eine 100 kV-Röntgen-Röhre. Zur Darstellung der Lösungen wurde fünffach destilliertes Wasser und doppelt destilliertes Natriummetall verwendet. Das schwere Wasser war zu 99,78% angereichert.

Resultate: Bei 77 °K zeigt bestrahltes, neutrales und gasfreies Eis im ESR-Spektrum außer einem bislang nicht gedeuteten schwachen Signal bei niedriger Ma-

gnetfeldstärke ein kräftiges Dublett mit einer Aufspaltung von ca. 40 Gauss (Abb. 1 A). Dieses Dublett wird den im Eis eingefrorenen OH -Radikalen zugeordnet (vgl. Anm. 10a-d).

Ein bei der gleichen Temperatur bestrahltes, gasfreies, alkalisches Eis zeigt im ESR-Spektrum neben dem Dublett der OH -Radikale ein breites, durch Überlagerung asymmetrisches Singlett bei niedriger Magnetfeldstärke (Abb. 1 B). Dieses Singlett stammt von solvatisierten Elektronen^{3h}. Durch kurzes Erwärmen der alkalischen Probe auf 100 bis 110 °K wird das Singlett des solvatisierten Elektrons nicht wesentlich beeinflusst, dagegen verschwindet das Dublett des OH -Radikals

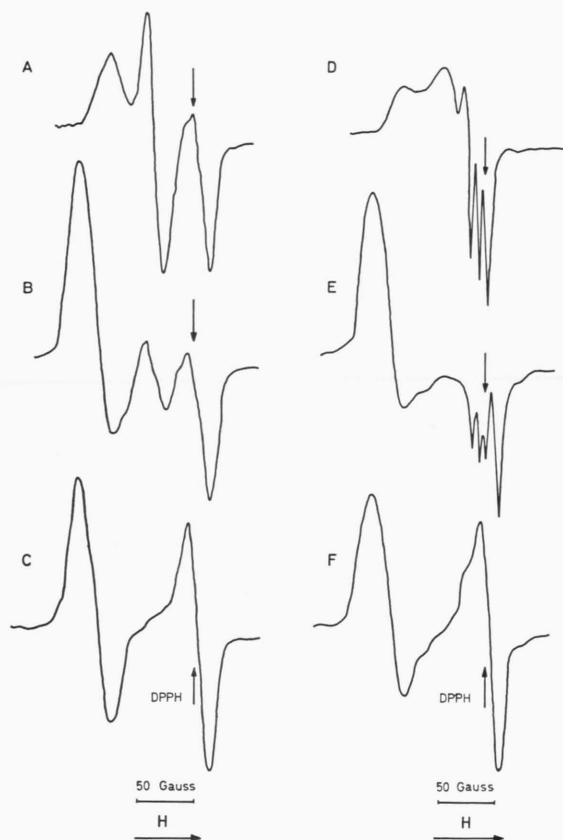


Abb. 1. Elektronenspinresonanz-Spektren von bestrahlten, eingefrorenen Lösungen bei 77 °K. Dosis $2 \cdot 10^5$ r (100 kV-Röntgen-Strahlen).

A: H_2O B: 1-n. NaOH/ H_2O C: 1-n. NaOH/ H_2O
D: D_2O (99,78%) E: 1-n. NaOD/ D_2O F: 1-n. NaOD/ D_2O
(C und F: nach kurzzeitigem Tempern auf 100 °K).

Der Pfeil zeigt die Lage des DPPH-Signal an ($g=2,0036$).

⁶ F. S. Dainton u. D. P. Peterson, Proc. Roy. Soc., Lond. A **267**, 443 [1962].

⁷ F. S. Dainton u. W. S. Watt, Nature, Lond. **195**, 1294 [1962].

⁸ C. J. Hochanadel, Radiation Research **17**, 286 [1962].

⁹ T. F. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2895 [1962].

¹⁰ a) S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik u. J. M. Flournoy, J.

Chem. Phys. **32**, 1949 [1960]. b) S. Siegel, J. M. Flournoy u. L. H. Baum, J. Chem. Phys. **34**, 1782 [1960]. c) J. A. McMillan, M. S. Matheson u. B. Smaller, J. Chem. Phys. **33**, 609 [1960]. d) J. Kroh, B. C. Green u. J. E. T. Spinks, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2201 [1961]; Canad. J. Chem. **40**, 413 [1962].

(Abb. 1 C). An Stelle des Dubletts erscheint ein neues Singlett mit einer Linienbreite von 17 Gauss und einem Aufspaltungsfaktor $g = 2,0017 \pm 0,0002$ (Abb. 1 C). Der Übergang des Dubletts in das neue Singlett findet um so leichter statt, je höher die Alkalikonzentration ist.

Auch eingefrorene Lösungen von schwerem Wasser zeigen in ihren ESR-Spektren ein ähnliches Verhalten. Abb. 1 D zeigt das Triplet des OD-Radikals in bestrahltem, neutralem, schwerem Eis bei 77 °K^{10a, b, d}. Wird alkalisches, schweres Eis bestrahlt (Abb. 1 E), so erscheint auch hier neben dem Triplet des OD-Radikals das Singlett des solvatisierten Elektrons (vgl. Abb. 1 B). Neben dem Triplet in Abb. 1 E ist außerdem das neue Singlett bei höherer Magnetfeldstärke zu beobachten. Durch wiederholtes, kurzzeitiges Tempern auf 100 bis 110 °K verschwindet das Triplet des OD-Radikals weitgehend, während das neue Singlett deutlich in den Vordergrund tritt (Abb. 1 F). Auch hier wird das Singlett des solvatisierten Elektrons durch das Erwärmen nicht wesentlich beeinflusst.

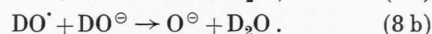
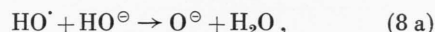
Durch das Tempern der Proben tritt eine Veränderung der ESR-Signale des OH- bzw. OD-Radikals ein. Die resultierenden Spektren enthalten nur noch zwei Singletts, unabhängig davon, ob schweres oder leichtes Eis verwendet wird (vgl. Abb. 1 C und F).

Das neue Singlett kann wegen seiner geringen Halbwertsbreite nicht durch Austauschverbreiterung aus dem Dublett bzw. dem Triplet entstanden sein. Auch eine Austauschverengung durch Ladungsaustausch nach (6a) und (6b), oder durch Protonenresonanz nach (7) ist als Ursache für das Auftreten des neuen Singlett-Signals

unwahrscheinlich, weil es gegenüber dem Dublett des OH-Radikals eine verschobene Lage hat.



Die Deutung der Befunde geht davon aus, daß das neue Singlett durch Tempern der Proben auf 100 bis 110 °K entsteht. Bei diesen Temperaturen werden OH- und OD-Radikale beweglich⁹. Wir nehmen an, daß die beim Erwärmen des bestrahlten, alkalischen Eises beweglich gewordenen OH- bzw. OD-Radikale mit den OH[⊖]-Ionen bzw. OD[⊖]-Ionen nach (8 a) und (8 b) reagieren können und die basische Form des OH- bzw. OD-Radikals bilden:



Das Auftreten des neuen Singletts in den ESR-Spektren von bestrahltem, alkalischem, leichtem und schwerem Eis ist nach dieser Vorstellung mit dem Auftreten des O[⊖]-Radikations verknüpft. Nach HART, GORDON und HUTCHINSON⁴ beträgt der p_K -Wert des O[⊖]-Radikations 11,8. In Übereinstimmung damit tritt das dem O[⊖]-Radikation zugeordnete Singlett nur dann auf, wenn die Alkalikonzentration im Eis größer als 10⁻² Mol/l ist.

Die ESR-Spektren haben wir im Institut für Strahlenbiologie des Kernforschungszentrums Karlsruhe aufgenommen. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. G. ZIMMER und Herrn Dr. A. MÜLLER für ihre freundliche Hilfe.

Unsymmetrie in der Intensitätsverteilung charakteristischer Energieverluste

Von M. CREUZBURG

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **18 a**, 101–102 [1963]; eingeg. am 20. Dezember 1962)

An Silicium und Germanium werden bei Durchstrahlung mit mittelschnellen Elektronen (50 keV) charakteristische Energieverluste von ca. 17 eV bzw. ca. 16 eV gefunden, die man als Volumenplasmaverluste deutet. Erniedrigt man die Dicke der durchstrahlten Schicht, so verlieren diese Verluste an Intensität. Bei kleineren Schichtdicken als ca. 100–150 Å erkennt man im Energieverlustspektrum kein Maximum bei 17 eV bzw. bei 16 eV mehr. Statt dessen tritt bei ca. 5 eV ein neuer relativ scharfer Energieverlust hervor. Deutet man diesen Verlust als Oberflächenverlust, so ist die Beobachtung verständlich, daß er bei größerer Schichtdicke von den dann intensiveren Volumenplasmaverlusten überdeckt wird. Ein ähnliches Verhalten gegenüber Verände-

rung der Schichtdicke ließ den 6 eV-Aluminium-Verlust und den 3,6 eV-Silber-Verlust als Oberflächenplasmaverluste erkennen¹.

Eine weitere Eigenschaft von Oberflächenplasmaverlusten stellt nach STERN und FERRELL² die Winkelabhängigkeit ihres differentiellen Wirkungsquerschnittes dar, der durch

$$\sigma(\vartheta) = A \cdot [\vartheta / (B^2 + \vartheta^2)^2]$$

gegeben ist. Es wurde daher die Intensität des 5 eV-Verlustes in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ gemessen. Das Meßergebnis ist wegen des raschen Abfalles in dieser Verteilung durch das endliche Winkelaufschließungsvermögen der Apparatur (Halbwertsbreite $2 \cdot 10^{-4}$ rad) beeinflusst. Berücksichtigt man dies durch Faltung, so stellt man eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem beobachteten Verlauf fest.

¹ C. KUNZ u. H. RAETHER, Naturwissenschaften **48**, 711 [1961].
— C. KUNZ, Z. Phys. **167**, 53 [1962].

² E. A. STERN u. R. A. FERRELL, Phys. Rev. **120**, 130 [1960].