

nicht gilt, handelt es sich bei den hier bestimmten Werten für die Elektronenaffinitäten nur um untere Grenzwerte.

Die Tab. 4 gibt die theoretischen Werte, die durch quantenmechanische Rechnung (I) und die verschiedenen Extrapolationsmethoden nach isoelektronischen Serien (II) bestimmt worden sind, im Vergleich mit den hier gefundenen experimentellen Werten wieder. Man sieht die gute Übereinstimmung besonders beim Lithium, dessen häufig berechnete Elektronenaffinität von 0,4–0,5 eV als verlässlich betrachtet werden kann. Die Elektronenaffinitäten der Alkalihalogenidmoleküle konnten nur für die Verbindungen berechnet werden, deren Dimerisationsenergien bekannt waren. Diese sind durch molekularstrahlkinetische⁸ und massenspektrometrische Untersuchungen an positiven Ionen^{1, 3, 4} bestimmt worden. Die Elektronenaffinitäten wurden nach der zum Entstehungsprozeß (b) gehörenden Energiebilanz:

$$AP(MX^-) = D(MX - MX) + D(M - X) - EA(MX) + E_{\text{Kin}} + E_{\text{Anreg}}$$

aus Dimerisationsenergien, Dissoziationsenergien und Appearance-Potentialen berechnet und sind in Tab. 5

aufgeführt. Da über die kinetischen Energien und Anregungsenergien nichts gesagt werden kann, sind die Werte nur als untere Grenzen zu betrachten.

MX	$D(M-X)$	$D(MX-MX)$	$AP(MX^-)$	$EA(MX)$
LiF	6,2	2,8	7,65	$\geq 1,35$
LiCl	5,10	2,26	6,08	$\geq 1,28$
LiJ	3,50	1,92	4,30	$\geq 1,12$
NaF	5,04	2,61	6,30	$\geq 1,35$
NaCl	4,25	2,02	5,08	$\geq 1,19$
KF	5,20	2,26	6,20	$\geq 1,26$
KCl	4,42	1,87	5,02	$\geq 1,27$
RbCl	4,62	1,82	4,90	$\geq 1,54$

Tab. 5. Elektronenaffinitäten der Alkalihalogenidmoleküle. Alle Daten in eV.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. NEUERT für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, welches er ihr zuteil werden ließ, danken. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung sei für die Beschaffung von Geräten gedankt.

Negative Ionen durch Elektronenresonanzeinfang in PH_3 , AsH_3 und SiH_4

VON H. EBINGHAUS, K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING UND H. NEUERT

I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg

(Z. Naturforsch. **19 a**, 732–736 [1964]; eingegangen am 12. März 1964)

Es wurde die Entstehung stabiler negativer Ionen durch Elektronenresonanzeinfangprozesse in den Gasen PH_3 , AsH_3 und SiH_4 mit einem Massenspektrometer untersucht. Bei Zusatz von CS_2 und SO_2 in der Ionenquelle wurden Ladungsübertragungsprozesse mit der Bildung von CS_2^- - und SO_2^- -Ionen beobachtet.

In Fortführung früherer hiesiger Untersuchungen über die Bildung stabiler negativer Ionen in Gasen durch Elektronenresonanzeinfangprozesse wurden mit einer schon beschriebenen Apparatur¹ die Vorgänge in PH_3 , AsH_3 und SiH_4 untersucht. Während über negative Ionen aus AsH_3 und SiH_4 unseres Wissens keine Untersuchungen vorliegen, ist PH_3 früher schon im hiesigen Institut mit einem älteren Massenspektrometer geringerer Leistungsfähigkeit von ROSENBAUM² untersucht worden.

1. PH_3 . Die früheren Resultate von ROSENBAUM konnten im großen und ganzen bestätigt werden. Es wurden PH_2^- , PH^- und P^- , sowie H^- -Ionen gefunden, wie aus Abb. 1 und Abb. 2 hervorgeht. Die Abb. 1 zeigt auch die relativen Intensitäten der drei erstgenannten Ionensorten. Die Appearance-Potentiale wurden für diese mit einem RPD-Verfahren nach Fox³ (siehe hierzu bei KRAUS¹) ermittelt. Das Appearance-Potential der H^- -Ionen konnte nur konventionell bestimmt werden, auch steht die in Abb. 2

¹ K. KRAUS, Z. Naturforsch. **16 a**, 1378 [1961].

² O. ROSENBAUM u. H. NEUERT, Z. Naturforsch. **9 a**, 990 [1954].

³ R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS JR., Phys. Rev. **84**, 859 [1951].



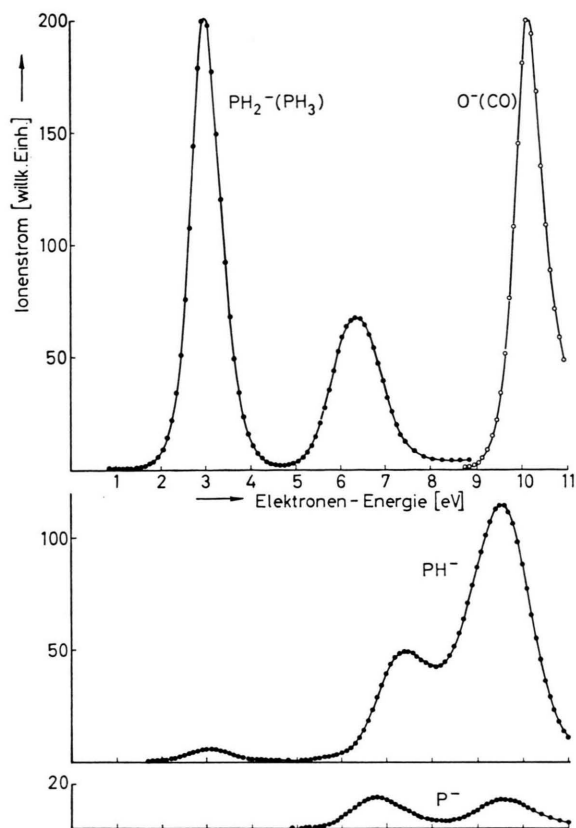


Abb. 1. Negative Ionen (PH_2^- , PH^- , P^-) aus PH_3 (mit RPD-Methode gemessen).

wiedergegebene H^- -Ionen-Intensität nicht direkt in Beziehung zu den Intensitäten der Ionen in Abb. 1.

Die gefundenen AP-Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Tabelle enthält auch Angaben über die Wirkungsquerschnitte für die Entstehung der Ionen. Vermutlich entstammen die geringen Intensitäten an H^- -Ionen bei $E_{\text{elektr}} \approx 3-4$ eV Untergrund- oder Sekundärreaktionen. Bei den PH^- -Ionen tritt mit $\text{AP} = 2,1 \pm 0,2$ eV eine schwache Gruppe auf, die ihr Maximum gerade dort hat, wo auch die PH_2^- -Ionen maximal auftreten. Wir möchten daher vermuten, daß diese PH^- -Gruppe durch Vorgänge, die bisher nicht geklärt werden konnten, aus den PH_2^- -Ionen entstehen. Die direkte Entstehung dieser Ionen aus Elektronenstoß würde energetisch zu Schwierigkeiten führen, da die Elektronenaffinität von PH um mehrere eV größer sein müßte als EA von PH_2 , was aber nach den noch zu besprechenden Beobachtungen über Ladungsübertragung bei Stößen dieser Ionen auf CS_2 und SO_2 nicht möglich ist.

Zur Festlegung der Skala der Elektronenenergien wurden Eichmessungen mit CO und SO_2 durchgeführt.

Aus früheren Messungen über die Entstehung positiver Ionen in PH_3 kann man mit $\text{IP}(\text{PH}_3) = 10,0$ eV und unter der Annahme, daß $\text{IP}(\text{PH}_2)$ ähnlich wie bei NH_2 etwas höher, also vielleicht 11 eV ist, die Dissoziationsenergie von $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_2 + \text{H}$ zu etwa 3 eV abschätzen. Mit dem hier gemessenen $\text{AP}(\text{PH}_2^-)$ von 2,25 eV läßt sich aus der Energiebilanz $\text{AP}(\text{PH}_2^-) = D - \text{EA}$ ein Wert von $\text{EA}(\text{PH}_2)$ von ≥ 1 eV vermuten. Ähnliche Abschätzungen führen auf einen Wert für P^- von $\text{EA}(\text{P})$ von 1 bis

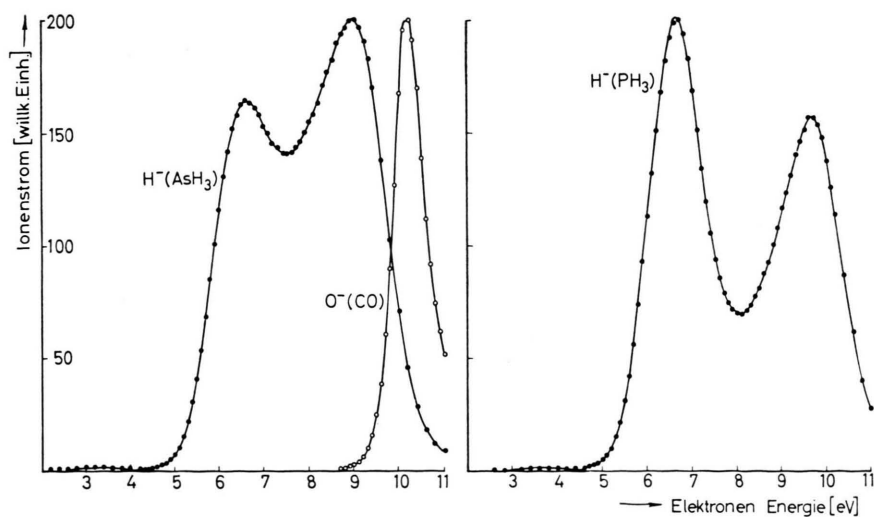


Abb. 2. H^- -Ionen aus PH_3 und aus AsH_3 (konventionell gemessen).

1,5 eV, der qualitativ mit dem theoretisch erwarteten Wert übereinstimmt⁴.

2. AsH₃. Die entsprechenden Ergebnisse für AsH₃ zeigen Abb. 3 und Abb. 2. Bezüglich der relativen Intensitäten der negativen Ionen, der Bestimmung der AP-Werte (vgl. Tab. 1) sowie der Unsicherheit

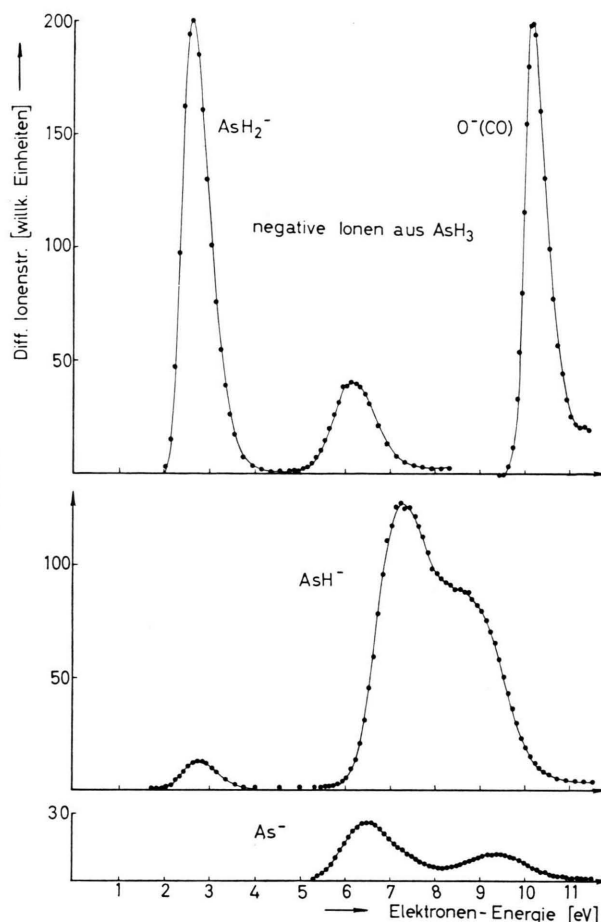
Gas	Ion	AP eV	σ cm ²	rel. Intens. %
PH ₃	PH ₂ ⁻	2,3 ± 0,1	4 · 10 ⁻¹⁸	100
		5,2 ± 0,2		
		(2,1 ± 0,2)		
	PH ⁻	6,3 ± 0,2	2 · 10 ⁻¹⁸	51,5
		8,1 ± 0,3		
		(2,1 ± 0,2)		
AsH ₃	AsH ₂ ⁻	2,0 ± 0,1	6 · 10 ⁻¹⁸	100
		5,2 ± 0,2		
		(2,0 ± 0,1)		
	AsH ⁻	6,2 ± 0,3	3 · 10 ⁻¹⁸	59,6
		5,3 ± 0,2		
		(2,0 ± 0,1)		
SiH ₄	SiH ₃ ⁻	7,0 ± 0,2	2 · 10 ⁻¹⁸	100
		8,0 ± 0,2		
		(2,0 ± 0,1)		
	SiH ₂ ⁻	7,9 ± 0,2	1 · 10 ⁻¹⁸	64
		8,2 ± 0,2		
		(2,0 ± 0,1)		

Tab. 1.

der Herkunft der schwachen Gruppe von AsH⁻-Ionen bei niedrigen Elektronenenergien gilt das schon für das PH₃ Gesagte. Da über AsH₃ keine Werte für Ionisierungspotential und Dissoziationsenergien vorliegen, ist es hier noch nicht einmal möglich, grobe Abschätzungen wie im Falle des PH₃ zu machen. Aus den noch zu besprechenden Vorgängen über Ladungsübertragung geht aber hervor, daß die Elektronenaffinitäten der entsprechenden Ionensorten aus PH₃ und AsH₃ nicht wesentlich verschieden sind.

3. SiH₄. Bei SiH₄ wurden SiH₃⁻, SiH₂⁻, SiH⁻, Si⁻, und H⁻-Ionen beobachtet⁵. Die relativen Intensitäten im Maximum der Einfangresonanz sind in Tab. 1 mit aufgenommen. Die Aussage über die H⁻-Intensität ist mit einer größeren Unsicherheit belastet.

Die Appearance-Potentiale wurden hier konventionell durch lineare Extrapolation des linearen Anstiegs der Ionenstromkurve bestimmt, im Vergleich

Abb. 3. Negative Ionen (AsH₂⁻, AsH⁻, As⁻) aus AsH₃ (mit RPD-Methode gemessen).

zu AP(O⁻) aus CO von 9,55 ± 0,05 eV. Die gefundenen AP-Werte sind mit in Tab. 1 enthalten. Abb. 4 zeigt die für SiH₃⁻ aus SiH₄ gefundene Intensität als Funktion der Elektronenenergie. Die Kurve ist wesentlich breiter als die für O⁻ aus CO gefundene. Wir vermuten, daß die schwache Gruppe bei 3 – 4 eV COH₃⁻-Ionen zuzuordnen ist, da mit demselben Spektrometer zuvor Untersuchungen an Alkoholen durchgeführt worden sind.

4. Versuche über Ladungsübertragung bei den negativen Ionen aus AsH₃ und PH₃ bei Stößen mit SO₂- oder CS₂-Molekülen.

Bei Beimischung von CS₂ oder SO₂ zu den Gasen PH₃ und AsH₃ sind CS₂⁻ bzw. SO₂⁻-Ionen beobach-

⁴ N. S. BUCHEL'NIKOVA, Fortschr. Physik **8**, 626 [1960].

⁵ H. EBINGHAUS, Diplomarbeit, Hamburg 1963.

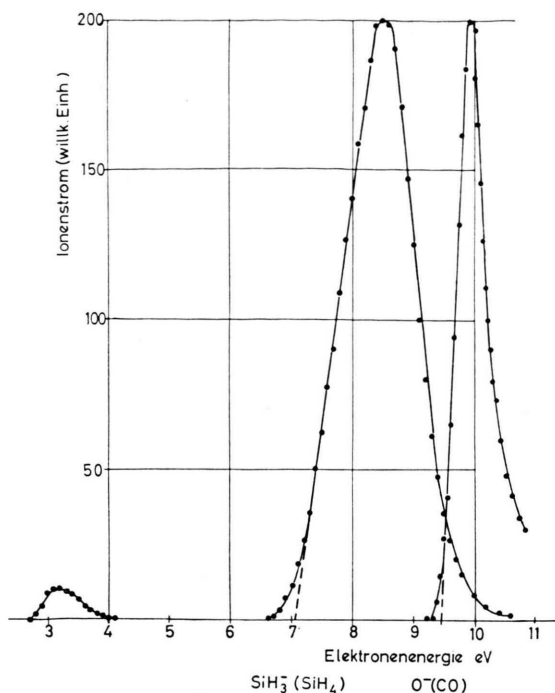


Abb. 4. SiH_3^- -Ionen aus SiH_4 und O^- -Ionen aus CO (konventionell gemessen).

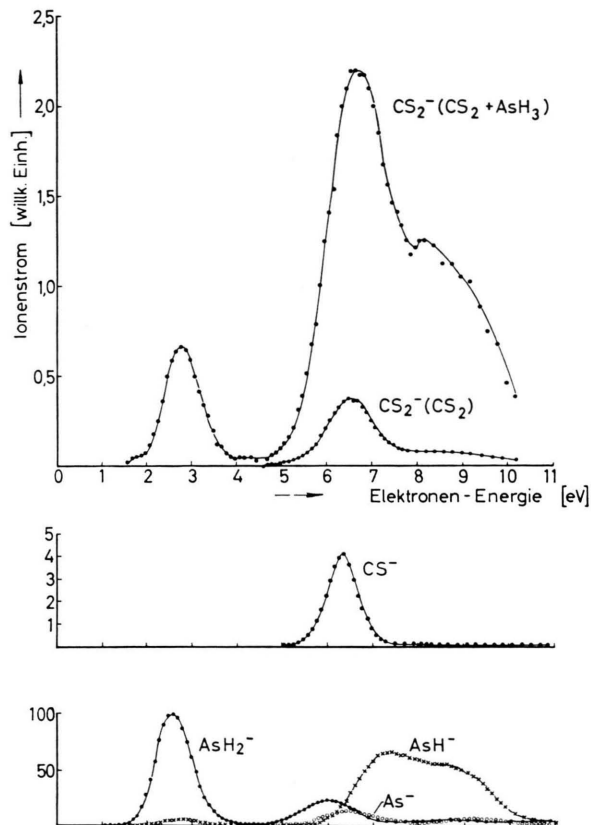
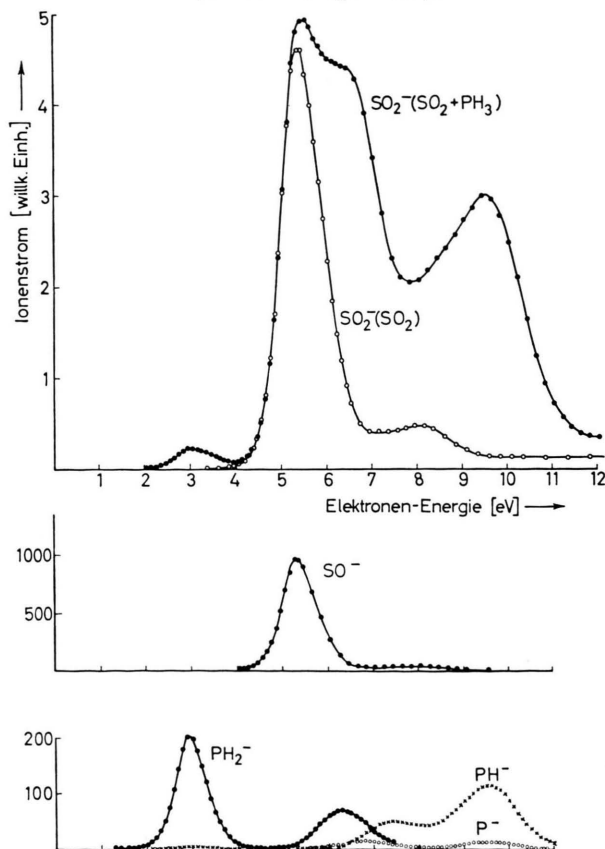


Abb. 6. Ladungsübertragung der negativen Ionen aus AsH_3 auf CS_2 .

tet worden, die offenbar aus einer Ladungsübertragung der negativen Ionen aus AsH_3 und PH_3 bei Stößen mit neutralen SO_2 - und CS_2 -Molekülen im Ionisierungsraum entstanden sind. Die Umladungen der aus AsH_3 stammenden negativen Ionen auf CS_2 sind aus Abb. 5, diejenigen der aus PH_3 stammenden Ionen auf SO_2 aus Abb. 6 ersichtlich. Entsprechende Kurven für $\text{AsH}_3 + \text{SO}_2$ und $\text{PH}_3 + \text{CS}_2$ sind ebenfalls gemessen worden, aber hier nicht wiedergegeben. Da bei den Messungen an $\text{AsH}_3 + \text{CS}_2$ eine Überlagerung auf der Masse 76 aus $\text{C}^{12}\text{S}_2^{32}$ und AsH^- vorliegen würde, wurden die Messungen am Isotop $\text{C}^{13}\text{S}^{34}\text{S}^{32}$ durchgeführt. Die Umladungsquerschnitte konnten aus der Kenntnis der Gasdrücke zu etwa 10^{-15} cm^2 abgeschätzt werden. Offenbar findet eine Ladungsübertragung von AsH_2^- und auch AsH^- auf CS_2^- statt, während über einen entsprechenden Vorgang bei den As^- -Ionen nichts gesagt werden kann.

Abb. 5. Ladungsübertragung der negativen Ionen aus PH_3 auf SO_2 .

Das gleiche gilt für die Umladung auf SO_2^- . Ähnliche Verhältnisse liegen bei den PH_2^- - und PH^- -Ionen vor. Da ein solcher Vorgang nur möglich ist, wenn die EA des stoßenden Ions kleiner ist als die des gestoßenen Moleküls, muß gelten:

$$\begin{array}{ccc} & (\text{PH}_2) & (\text{CS}_2) \\ \text{EA} & (\text{PH}) & < \text{EA} \\ & (\text{AsH}_2) & (\text{SO}_2) \\ & (\text{AsH}) & \end{array}$$

Nach früheren Untersuchungen⁶ besitzen CS_2 und SO_2 EA-Werte von weniger als 1,1 eV, also sind auch die EA der hier gefundenen negativen Elektronen kleiner als 1,1 eV.

Dem Institut für anorganische Chemie der hiesigen Universität danken wir für die Herstellung der verwendeten Gase. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung sprechen wir für die Überlassung von Geräten unseren Dank aus.

⁶ K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Z. Naturforschg. **16a**, 1385 [1961].

Isotopic Effects in Single Filament Thermal Ion Sources

By A. EBERHARDT *, R. DELWICHE ** and J. GEISS *

(Z. Naturforschg. **19a**, 736—740 [1964]; eingegangen am 12. Februar 1964)

Isotopic effects occurring during the evaporation of microgram quantities of chemically pure rubidium, potassium and lithium compounds are studied. The measured isotopic ratios show a time dependent variation corresponding to a RAYLEIGH distillation. The fractionation factor is equal to the square root of the ratio of the masses. The highest observed enrichments are 45% for lithium, 10% for potassium and 5% for rubidium. The measured isotopic ratio depends also on the filament material and on the chemical composition of the sample. The discriminations are of the order of the square root of the ratio of the masses.

On several occasions it has been observed that isotopic abundance ratios from mass-spectrometric measurements show a drift over the course of the measurement, reflecting an enrichment of the heavier isotopes on the filament (e. g. BREWER¹; REUTERSWÄRD²; ORDZHONIKIDZE and SHIUTTSE³; SHIELDS et al.⁴ etc.). This trend occurs mainly in single filament ion sources and is most pronounced during the measurement of light elements, such as lithium and potassium (HABFAST⁵, BENTLEY et al.⁶, HOFF⁷ etc.).

We have attempted to study systematically the time variation of the measured isotopic ratios. For this purpose we chose lithium, potassium and rubidium. Furthermore, we made some comparisons between single and double filament ion sources and studied the dependence of the measured isotopic ratios on filament material and on the chemical composition of the sample. We did not try to obtain absolute figures for isotopic ratios which would have

required a calibration of the other discrimination factors of the mass-spectrometer. Our studies were also not aimed at measuring differences in natural isotopic abundances.

I. Time Variations

The drift of the isotopic ratio with time may be realized if we assume, that during the evaporation of the alkali, the reservoir (or the material on the filament) undergoes continuous and complete mixing. The observed isotopic ratio should then vary according to the RAYLEIGH distillation formula (COHEN⁸):

$$\left(\frac{[m_2]}{[m_1]}\right)_t = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{[m_2]}{[m_1]}\right)_0 \left(\frac{[m_2]_0}{[m_2]_t}\right)^{\alpha-1}, \quad m_2 > m_1. \quad (1)$$

$([m_2]/[m_1])_t$ is the isotopic abundance ratio in the vapor at time t , and $([m_2]/[m_1])_0$ is the ratio in the reservoir at the beginning of the distillation. $[m_2]_0$ and $[m_2]_t$ are the amounts of the isotope m_2 in the

* Physikalisches Institut, Universität Bern.

** Service de Géologie et Géochimie Nucléaires, Université Libre de Bruxelles.

¹ A. K. BREWER, J. Chem. Phys. **4**, 350 [1936].

² C. REUTERSWÄRD, Ark. Fys. **11**, 1 [1956].

³ K. ORDZHONIKIDZE and V. SHIUTTSE, Sov. Phys.-JETP **2**, 396 [1956]. Translation Theoret. Phys. USSR **29**, 479.

⁴ W. R. SHIELDS, E. L. GARNER, C. E. HEDGE, and S. S. GOLDICH, J. Geophys. Res. **68**, (No. 8) 2331 [1963].

⁵ K. HABFAST, Z. Naturforschg. **15a**, 273 [1960].

⁶ P. G. BENTLEY, J. BISHOP, D. F. DAVIDSON, and P. B. F. EVANS, J. Sci. Instrum. **36**, 32 [1959].

⁷ L. HOFF, Phys. Rev. **53**, 845 [1938].

⁸ K. COHEN, The Theory of Isotope Separation, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1951.