

Länge) bei gleichzeitig wachsendem Strom  $J$  zeigt, daß zwar der Durchtritt in Dreiphasengrenz-Nähe stattfindet, wofür ebenfalls die Proportionalität von  $J$  zur Porenzahl  $n$  spricht, aber nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Maßgeblich hierfür sind vielmehr, wenn man noch andere bekannt gewordene Experimente<sup>2, 4</sup> sowie theoretische Analysen<sup>5, 6</sup> zur Deutung heranzieht, die Diffusion des  $H_2$ -Gases durch den Film zur darunter liegenden Wandfläche, gekoppelt mit Diffusion und Migration der Elektrolyt-Ionen längs des Films.

Vergleicht man die nacheinander erhaltenen Ergebnisse an als Anoden und vorher Kathoden verwendeten gleichartigen Modell-Elektroden, so zeigt sich, daß man zur genauen Vorhersage des den Gas-Elektroden entnehmbaren Stromes aus den geometrischen Daten den jeweils die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Teilschritt kennen und seine Unterschiedlichkeit in Rechnung stellen muß. Übergeordnetes gemeinsames Charakteristikum von Gasdiffusions-Elektroden ist also

nicht eine Identität des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus, sondern die unabhängig von ihm als allgemeine Eigenschaft chemischer Reaktionen an porösen Körpern analysierte<sup>7</sup> mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit (entsprechend größeren Stromstärken) zu konstatierte Verengung der Reaktionszone, wie auch andere Autoren<sup>8</sup> bemerkt haben. Mit der Schrumpfung auf einen engen Bereich in der Umgebung der Dreiphasengrenze hängt es zusammen, daß man bei Abschätzung der einer Gasdiffusions-Elektrode entnehmbaren maximalen Stromdichte oft mit dem Begriff einer merklich konstanten „linearen Stromdichte“ je cm Dreiphasengrenz-Länge zu brauchbaren Zahlen gelangt.

Der Akademie der Wissenschaften und der Literatur (Mainz) dankt einer von uns (H. K.) für ein Forschungsstipendium.

- <sup>6</sup> E. JUSTI u. A. WINSEL, Kalte Verbrennung—Fuel Cells, F. Steiner Verlag, Wiesbaden 1962.  
<sup>7</sup> J. B. ZELDOVICH, *Zh. Fiz. Khim.* **13**, 163 [1939].  
<sup>8</sup> Yu. A. MAZITOV, K. I. ROSENTHAL u. V. I. VESELOVSKI, *Zh. Fiz. Khim.* **38**, 449 [1964].

## Über Ladungsübertragung bei Stößen langsamer $H^-$ -Ionen mit $O_2$

R. FISCHER, H. NEUERT, KAREN PEUCKERT-KRAUS und D. VOGT

I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg

(Z. Naturforsch. **21 a**, 501—502 [1966]; eingegangen am 12. März 1966)

Die Stöße langsamer  $H^-$ -Ionen mit  $O_2$  sind schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Während sich MUSCHLITZ und Mitarbeiter<sup>1</sup> vor allem mit dem Problem der elastischen und unelastischen Streuung von  $H^-$ -Ionen in  $O_2$  befaßten, beobachteten WOBSCHELL und Mitarbeiter<sup>2</sup> kürzlich die Entstehung von  $O_2^-$ -Ionen in  $O_2$ , die sie auf Ladungsübertragung bei Stößen von  $H^-$ -Ionen mit  $O_2$ -Molekülen zurückführen konnten. Die  $H^-$ -Ionen waren durch Dissoziation von  $H_2O$  bei Stößen von Elektronen mit Elektronenresonanz-einfang entstanden, entsprechend  $e + H_2O \rightarrow H^- + OH$ ; dieser Vorgang war früher schon von BUCHEL'NIKOVA<sup>3</sup> und von SCHULZ<sup>4</sup> studiert worden; die maximale  $H^-$ -Intensität wurde bei einer Elektronenenergie von  $(6,5 \pm 0,1)$  eV gefunden. Die Schwierigkeit der Interpretation der Beobachtungen von WOBSCHELL und Mit-

arb. liegt darin, daß die Elektronenaffinität von  $O_2$  nicht genau bekannt ist. Damit der genannte Prozeß stattfinden kann, muß nämlich sein  $EA(H) \leq EA(O_2)$  ( $EA$  = Elektronenaffinität), worauf allgemein HENGLIN und MUCCINI hingewiesen haben<sup>5</sup>. Der von zahlreichen Autoren für  $EA(H)$  angenommene Wert liegt bei 0,8 eV (siehe z. B.<sup>6</sup>); für  $EA(O_2)$  wird von PHELPS und PACK<sup>7</sup> ein Wert von 0,44 eV als zuverlässigster Wert angesehen. BRANSCOMB und Mitarbeiter<sup>8</sup> halten jedoch den aus thermochemischen Überlegungen<sup>9</sup> hervorgehenden Wert von 0,9 eV für wahrscheinlicher. Unter Zugrundelegung eines Wertes für  $EA(O_2)$ , der kleiner ist als  $EA(H)$ , führen WOBSCHELL und Mitarbeiter das Auftreten des Ladungsübertragungsvorgangs darauf zurück, daß die dem  $H^-$ -Ion bei der Entstehung aus  $H_2O$  zur Verfügung gestellte kinetische Energie die Energiebilanz ausfüllt, wie dies bei Stößen positiver Ionen beobachtet worden ist<sup>10</sup>.

Wir haben hierzu die folgenden Untersuchungen gemacht:  $H^-$ -Ionen wurden aus  $H_2O$  oder aus  $NH_3$  ebenfalls durch Elektronenstoß gebildet. Mit einem Massenspektrometer wurde die Entstehung von  $H^-$ -Ionen bei Veränderung der Elektronenenergie in kleinen Schritten (Energiebreite etwa 60 mV) mit Hilfe der RPD-Methode sorgfältig ausgemessen und gleichzeitig die

- <sup>1</sup> C. E. BAKER, J. M. McGuIRE u. E. E. MUSCHLITZ, *J. Chem. Phys.* **37**, 2571 [1962].  
<sup>2</sup> D. WOBSCHELL, J. R. GRAHAM u. D. P. MALONE, *J. Chem. Phys.* **42**, 3955 [1965].  
<sup>3</sup> I. S. BUCHEL'NIKOVA, *Soviet Phys.—JETP* **35**, 783 [1959].  
<sup>4</sup> G. J. SCHULZ, *J. Chem. Phys.* **33**, 1661 [1960].  
<sup>5</sup> A. HENGLIN u. G. A. MUCCINI, *J. Chem. Phys.* **31**, 1426 [1959].

- <sup>6</sup> V. L. KHOSTENKO u. V. M. DUKELSKII, *Soviet Phys.—JETP* **10**, 465 [1960].  
<sup>7</sup> A. V. PHELPS u. J. L. PACK, *Phys. Rev. Letters* **6**, 111 [1961].  
<sup>8</sup> D. S. BUSCH, S. J. SMITH u. L. M. BRANSCOMB, *Phys. Rev.* **112**, 171 [1958].  
<sup>9</sup> H. O. PRITCHARD, *Chem. Rev.* **52**, 529 [1953].  
<sup>10</sup> W. B. MAYER II, *J. Chem. Phys.* **42**, 1790 [1965].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Bildung von  $O_2^-$ -Ionen aus dem mit eingelassenen  $O_2$  registriert. Abb. 1 zeigt die gemessenen Kurven, die auch das in <sup>4</sup> und auch in <sup>2</sup> beobachtete zweite Maximum enthalten. Es scheint sich eindeutig um eine Ladungsübertragung von  $H^-$ -Ionen auf  $O_2$  zu handeln. (Die Energieskala für die Elektronen in Abb. 1 ist unkorrigiert.) Für das erste Maximum liegt der Wirkungsquerschnitt für die Ladungsübertragung bei  $40 \cdot 10^{-16}$

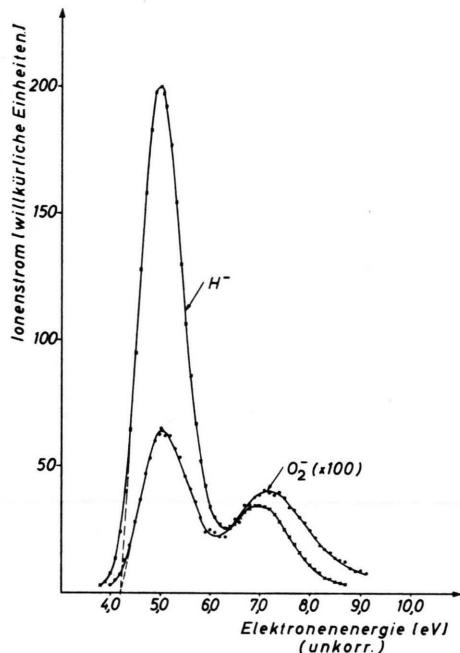


Abb. 1. Meßergebnisse.

$\text{cm}^2$ . Da aber bisher keine eindeutigen Untersuchungen darüber vorlagen, ob die Regel, daß die Elektronenaffinität des gestoßenen Atoms oder Moleküls größer als die des stoßenden sein müsse, eventuell durch Ein-

bezug kinetischer Energien des stoßenden Teilchens im Bereich niedriger Energien durchbrochen werden könne, und da sich vielmehr die genannte Regel bei zahlreichen Ladungsübertragungen negativer Ionen bewährt hatte <sup>5, 11</sup>, wurden zusätzliche Messungen ange stellt. Mit einer Apparatur, die dem Studium der Energieabhängigkeit von Stößen negativer Ionen mit Ladungsübertragung über einen größeren Energiebereich dienen sollte und die bei mehreren Prozessen, die nach der obigen Regel erlaubt sind, zu verständlichen Resultaten geführt hatte <sup>12</sup>, wurden  $O^-$ -Ionen wieder durch Elektronenresonanzeinfang aus CO gebildet und nach einer Ladungsübertragung bei Stößen mit  $\text{SO}_2$  gesucht; die Ionen wurden massenspektrometrisch analysiert.  $EA(O)$  ist sehr genau zu 1,47 eV bekannt <sup>13</sup>. Aus früheren Untersuchungen <sup>11</sup> konnte  $EA(\text{SO}_2)$  zu  $\leq 1,12$  eV abgeschätzt werden, so daß bei Gültigkeit der obigen Regel keine Ladungsübertragung erwartet wurde. Die hier durchgeföhrten Messungen über Ladungsübertragung von  $O^-$  auf  $\text{SO}_2$ , die so durchgeföhr wurden, daß den  $O^-$ -Ionen Energien von bis zu 45 eV im Schwerpunktssystem erteilt wurden, lieferten keine von uns meßbare Intensität an  $\text{SO}_2^-$ -Ionen. Die Meßgenauigkeit war so, daß Prozesse mit einem Wirkungsquerschnitt von  $> 10^{-21} \text{ cm}^2$  hätten gefunden werden müssen. Ebenso wurden bei Stößen von  $\text{Cl}^-$ -Ionen aus HCl (Elektronenaffinität von  $\text{Cl} = 3,63$  eV <sup>14</sup>) auf  $\text{SO}_2$  bei gleicher Empfindlichkeit des Meßverfahrens keine  $\text{SO}_2^-$ -Ionen und von  $O^-$ -Ionen aus CO auf  $O_2$  keine  $O_2^-$ -Ionen gefunden. Es kann daraus geschlossen werden, daß solche Prozesse bei den hier in Frage stehenden kinetischen Energien der stoßenden negativen Ionen nur stattfinden, wenn die obige Bedingung erfüllt ist. Dies wieder führt zu dem Schluß, daß die Elektronenaffinität von  $O_2$  größer ist als die von H, d. h. daß der von PRITCHARD angegebene Wert von 0,9 eV <sup>9</sup> der zuverlässigere ist.

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

<sup>11</sup> K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Z. Naturforschg. **16a**, 1385 [1961].

<sup>12</sup> K. PEUCKERT-KRAUS, Dissertation, Hamburg 1966.

<sup>13</sup> M. L. BRANSCOMB, D. S. BUSCH, S. J. SMITH u. S. GELTMAN, Phys. Rev. **111**, 504 [1958].

<sup>14</sup> R. S. BERRY, C. W. REIMANN u. G. N. SPOKES, J. Chem. Phys. **37**, 2278 [1962].