

Bildung negativer Ionen durch Elektronenstoß in SF_6 unterhalb 25 eV

B. LEHMANN

I. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 25 a, 1755–1757 [1970]; eingeg. am 27. August 1970)

The appearance potentials and cross sections of the formation of negative ions by electron impact with energy less than 25 eV have been measured by means of mass spectrometry.

The SF_6^- ion, known as metastable against autoionization and decay to SF_5^- , also decays to SF_4^- , SF_3^- , SF_2^- , SF^- , F_2^- and F^- .

The primary formed SF_5^- was found to be metastable, too. But in this case only SF_4^- and F^- ions could be identified as decay products.

Die seit 1953 erschienenen Veröffentlichungen über die Bildung negativer Ionen in SF_6 ^{1–7} wurden zunächst durch das technische Interesse an diesem Gas angeregt, da es eine hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit besitzt. Zum Verständnis dieser Tatsache ist die Kenntnis der Wechselwirkung freier Elektronen mit den Molekülen nötig. Dabei stellte sich heraus, daß das SF_6 mit relativ großem Wirkungsquerschnitt sehr langsame Elektronen unter Bildung eines SF_6^- einfängt^{2, 8}. Das so entstandene Ion besitzt eine Lebensdauer von, nach neueren Messungen, 25 μs ⁴, so daß es direkt im Massenspektrometer nachgewiesen werden kann.

Diese Eigenschaft begründet die heutige massenspektrometrische Bedeutung dieses Gases als sogen. Scavenger⁹.

Bisher wurden jedoch nur wenige genaue Messungen über die Appearance-Potentiale (AP) und Wirkungsquerschnitte (WQ) der in diesem Energiebereich aus SF_6 durch Elektronenstoß gebildeten Ionen bekannt. Es wurden deshalb die für diese Angaben notwendigen Messungen durchgeführt und zudem wurde versucht, die Zerfallsvorgänge des metastabilen SF_6^- im einzelnen aufzuklären.

Meßmethoden und Meßergebnisse

Die Messungen wurden mit einem schon von KRAUS⁸ beschriebenen Massenspektrometer durchgeführt. Zur Eichung der Elektronenergieskala dienten die bekannten AP des SF_6^- aus SF_6 (s. Anm. ²) bei 0,0 eV und des O^- aus CO bei 9,55 eV. Die gute Übereinstimmung der AP anderer hier gemessener negativer Ionen mit Literaturwerten zeigte, daß diese Fixpunkte zur Definierung der Skala ausreichten.

Durch Vergleich der Peakhöhen beobachteter Ionen mit der des O^- aus CO wurden unter Berücksichtigung der Druckverhältnisse im Ionisierungsräum die WQ be-

stimmt. Als Bezugswert galt der Mittelwert der bei CHRISTOPHOROU⁵ aufgeführten Messungen am CO von $2,2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$. Da keine Abschätzung der Genauigkeit der Druckbestimmung sowie der Massendiskriminierungen im Spektrometer möglich war, wurde bei den WQ

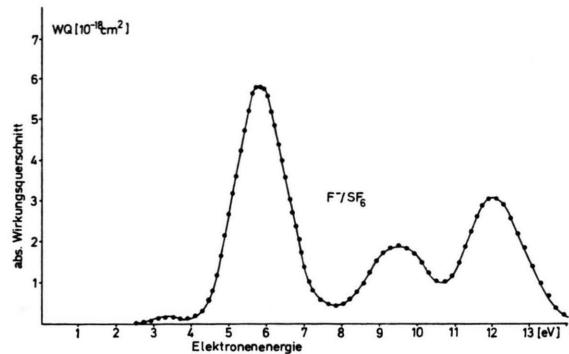


Abb. 1 a

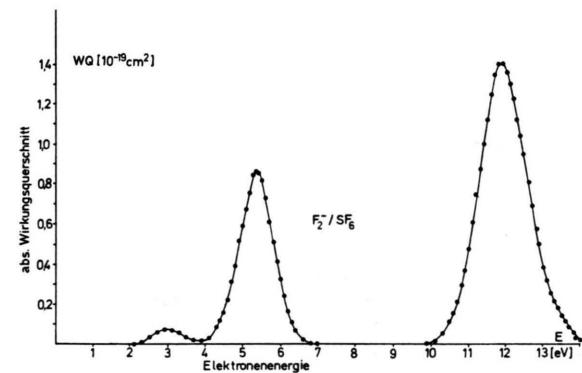


Abb. 1 b

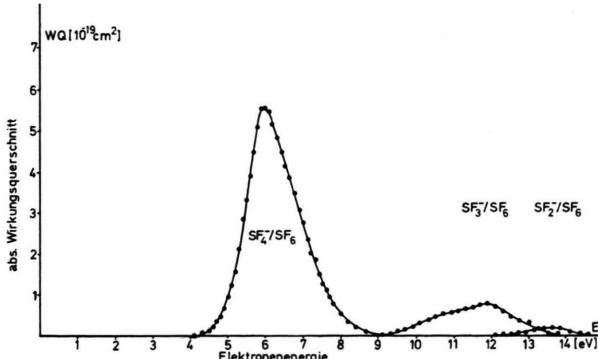


Abb. 1 c

Abb. 1. Energieabhängigkeit einiger Ionen aus SF_6 .

¹ A. J. AHEARN u. N. B. HANNAY, J. Chem. Phys. **21**, 119 [1963].

² R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS JR., Rev. Sci. Instrum. **26**, 1101 [1955].

³ W. M. HICKAM u. R. E. FOX, J. Chem. Phys. **25**, 642 [1956].

⁴ R. N. COMPTON, L. G. CHRISTOPHOROU, G. S. HURST u. P. W. REINHARDT, J. Chem. Phys. **45**, 4634 [1966].

⁵ L. G. CHRISTOPHOROU u. R. N. COMPTON, Health Physics **13**, 1277 [1967].

⁶ D. EDELSON, J. E. GRIFFITH u. K. B. MCAFEE, J. Chem. Phys. **37**, 917 [1962].

⁷ K. A. G. MACNEIL u. J. C. J. THYME, Trans. Faraday Soc. **64**, 2112 [1968].

⁸ K. KRAUS, Z. Naturforsch. **16 a**, 1378 [1961].



kein Fehler angegeben; es muß aber mit einem Fehler bis zu einem Faktor 2 der gegebenen Werte gerechnet werden.

a) Stabile negative Ionen

Bisher wurde die Existenz folgender negativer Ionen bekannt: SF_6^- , SF_5^- , F_2^- , F^- (s. Anm. ¹), SF_4^- , SF_3^- (s. Anm. ⁶), SF_2^- , SF^- (s. Anm. ⁷).

Auch nach den hier vorliegenden Messungen werden alle Ionen unterhalb 25 eV durch Resonanzanlagerungen bzw. dissoziative Resonanzanlagerungen erzeugt, mit Ausnahme des SF^- ; dieses wurde hier erst bei höheren Energien beobachtet, ist also vermutlich auf die Paarbildung zurückzuführen. Es konnten auch S^- -Ionen mit einem AP von 1,6 eV beobachtet werden, doch ist deren Herkunft vermutlich Verunreinigungen zuzuschreiben, da sie energetisch aus SF_6 nicht zu erklären ist. Abb. 1 zeigt einige der gemessenen Energieabhängigkeiten, Tab. 1 eine Zusammenstellung der Zahlenwerte.

Ion	AP [eV]	WQ [cm^2]
SF_6^-	Eichpunkt	$7,65 \cdot 10^{-15}$
SF_5^-	0,0	$4,45 \cdot 10^{-16}$
SF_4^-	$4,95 \pm 0,10$	$5,53 \cdot 10^{-19}$
SF_3^-	$9,35 \pm 0,15$	$7,7 \cdot 10^{-20}$
SF_2^-	$12,45 \pm 0,15$	$1,7 \cdot 10^{-20}$
F_2^-	$2,25 \pm 0,15$	$8,5 \cdot 10^{-21}$
	$4,35 \pm 0,05$	$8,6 \cdot 10^{-20}$
	$10,65 \pm 0,15$	$1,41 \cdot 10^{-19}$
F^-	$2,70 \pm 0,10$	$1,85 \cdot 10^{-19}$
	$4,45 \pm 0,05$	$5,80 \cdot 10^{-18}$
	$8,05 \pm 0,10$	$1,95 \cdot 10^{-18}$
	$10,50 \pm 0,20$	$3,05 \cdot 10^{-18}$

Tab. 1. Appearance-Potentiale, Wirkungsquerschnitte.

Die angegebenen WQ des SF_6^- und SF_5^- sind nur als untere Grenzwerte anzusehen, da bei ihnen der Einfluß der metastabilen Zerfälle nicht berücksichtigt werden konnte.

b) Metastabile Ionen

AHEARN und HANNAY ¹ berichteten über einen metastabilen Peak im Massenspektrum bei Masse 110,4, den sie dem Zerfall des SF_6^- in SF_5^- zuschrieben. Im gleichen Institut wurde mit Hilfe eines Flugzeit-Spektrometers die Autoionisation dieses SF_6^- nach einer mittleren Lebensdauer von $10 \mu\text{s}$ ⁶ festgestellt. Ein neuerer Wert hierfür ist $25 \mu\text{s}$ ⁴.

Bei den hier durchgeföhrten Messungen ergab sich eine Reihe weiterer Zerfallprodukte sowohl dieses metastabilen SF_6^- als auch des SF_5^- .

Die in Abb. 2 erkennbaren breiten Peaks der jeweiligen Masse m_{eff} werden durch Ionen m_1 hervorgerufen, die im feldfreien Teil des Trennrohres zwischen elektrischer und magnetischer Beschleunigung durch Zerfall metastabiler primärer Ionen der Masse m_0 entstehen, wobei

$$m_{\text{eff}} = m_1^2 / m_0.$$

Zusammen mit der Betrachtung der Energieabhän-

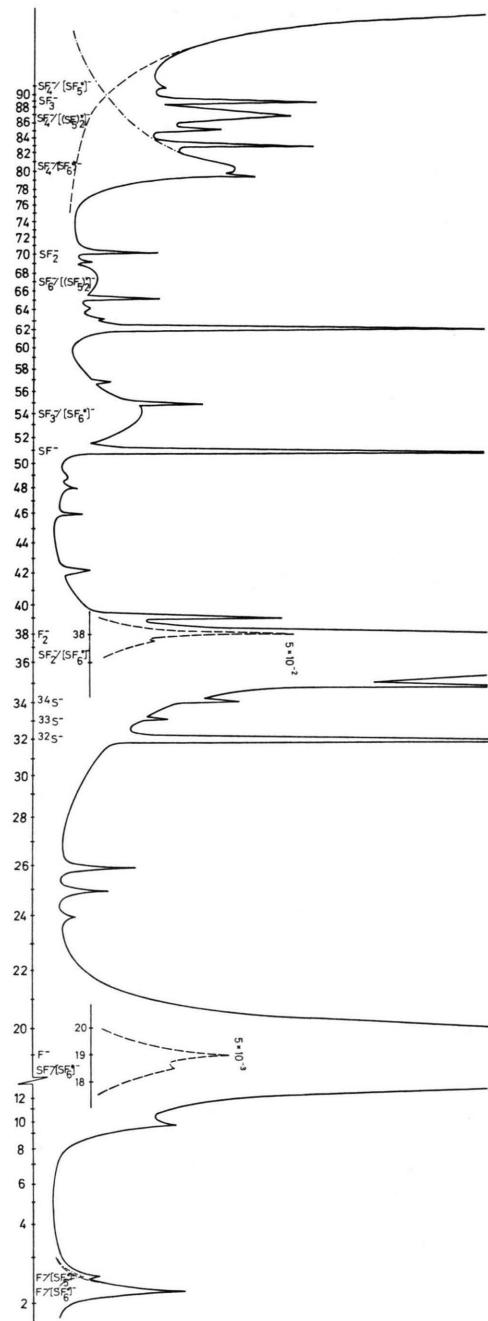


Abb. 2. Massenspektrum des SF_6 bei Beschuß durch Elektronen mit einer Energie von 100 eV.

gigkeit der Peaks erlaubt diese Beziehung eine eindeutige Aussage über die am Zerfall beteiligten Ionen.

Wegen des statistischen Charakters ihrer Lebensdauer wird ein Teil der primären Ionen schon im Ionisierungsraum, ein weiterer erst nach Durchlaufen des Magnetfeldes zerfallen.

Die schon im Ionisierungsraum durch den Zerfall des SF_6^- gebildeten Ionen müssen im Spektrum bei ihrer eigenen Masse m_1 auftreten. Sie sind auch praktisch immer bei 0 eV Elektronenenergie, d. h. energetisch ebenso wie das Ausgangsion SF_6^- beobachtet worden. Das Gleiche gilt natürlich entsprechend für den Zerfall des SF_5^- -Ions.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die beobachteten metastabilen Peaks und ihre so gefunden Deutung.

Effektive Masse	Energieabhängigkeit entsprechend	angenommener Zerfall
2,4	SF_6^-	$SF_6^- \rightarrow F^- + R$
2,7	SF_5^-	$SF_5^- \rightarrow F^- + R$
9,5	SF_6^-	$SF_6^- \rightarrow F^- + R$
18,7	SF_8^-	$SF_6^- \rightarrow SF^- + R$
37,5	SF_6^-	$SF_6^- \rightarrow SF_2^- + R$
54,5	SF_8^-	$SF_6^- \rightarrow SF_4^- + R$
80,0	SF_8^-	$SF_6^- \rightarrow SF_4^- + R$
91	SF_5^-	$SF_5^- \rightarrow SF_4^- + R$
(110)	SF_6^-	$SF_6^- \rightarrow SF_5^- + R$

Tab. 2. Übersicht über die metastabilen Peaks der Abb. 2.

Es fällt auf, daß anscheinend ein S^- -Ion weder primär (bei 20–24 eV vermutet) noch als Zerfallsprodukt auftritt und ein SF^- -Ion ebenfalls nicht über dissoziativen Resonanzefang, wohl aber über den Zerfall des SF_6^- .

Durch die endliche Breite des Trennrohraustrittsspaltes können Ionen, die im letzten Teil des Magnetfeldes autoionisieren, trotz ihrer dann gradlinigen Bahn noch das Trennrohr verlassen und am SEV einen Impuls auslösen. Diese Autoionisation führt dann im Massenspektrum zu dem auch beobachteten schwächeren Abfall des Peaks zu höheren Massen hin. Die gleiche Beobachtung am Peak des SF_5^- scheint auf eine Autoionisation auch dieses Ions hinzudeuten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. NEUERT für Anregung und Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen. Weiterhin danke ich der DFG für die Bereitstellung der notwendigen finanziellen Mittel.

Centrifugal and Gravitational Cells Containing Molten Salts with Three Ion Constituents

JOACHIM RICHTER

Institut für Physikalische Chemie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforsch. 25 a, 1757–1759 [1970]; received 5 August 1970)

Since recently¹ the first experimental data on centrifugal and gravitational cells containing molten salts have been published, the rigorous derivation of the formulae for the EMF of this type of galvanic cells will now be given.

The corresponding formulae for aqueous electrolyte solutions have been obtained by MILLER² and independently by SCHÖNERT³ who also included polyelectrolyte solutions. Both authors refer to experimental investigations of TOLMAN⁴, GRINNELL and KOENIG⁵, MACINNES, RAY, and coworkers^{6–8}, who proved that the measurements of the EMF of centrifugal cells represent a precision method for the determination of transport numbers in electrolyte solutions.

If we restrict the discussion to isothermal cells we may indicate a centrifugal or gravitational cell in the following form

Reprints request to Dr. JOACHIM RICHTER, Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Techn. Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 59, Germany.

¹ P. DUBY and E. TOWNSEND, JR., J. Electrochem. Soc. **115**, 605 [1968].

² D. G. MILLER, Amer. J. Physics **24**, 595 [1956].

³ H. SCHÖNERT, Z. Phys. Chem. N. F. **30**, 52 [1961].

⁴ R. TOLMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **46**, 109 [1910].

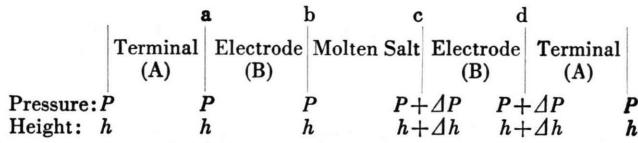
⁵ S. GRINNELL and F. KOENIG, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 682 [1942].

⁶ D. A. MACINNES and B. R. RAY, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2987 [1949].

⁷ B. R. RAY, D. M. BEESON, and H. F. CRANDALL, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1029 [1958].

⁸ D. A. MACINNES and M. O. DAYHOFF, J. Chem. Physics **20**, 1034 [1952].

⁹ R. HAASE, Thermodynamics of Irreversible Processes, Addison-Wesley Publishing Company, London 1969.



We obtain the general formula for the EMF of this cell from Thermodynamics of Irreversible Processes⁹:

$$F\Phi = \int_{P}^{P+\Delta P} \left[\frac{M\Theta}{\varrho_A} - \frac{V_a}{z_r} + \frac{V_r}{z_r} \right] dP + \int_{P}^{P+\Delta P} \sum_k \frac{\vartheta_k}{z_k} \left(\frac{M_k}{\varrho} - V_k \right) dP - \int_b^c \sum_k \frac{\vartheta_k}{z_k} (d\mu_k)_{T, P} + \frac{1}{z_r} \int_b^c (d\mu_r)_{T, P}, \quad (1)$$

where F denotes the Faraday constant, Φ the EMF, P the pressure, $M\Theta$ and M_k the molar mass of the electron and of ion constituent k respectively, V_a , V_r and V_k the partial molar volume of a (species a is the neutral atomic species belonging to r), of r (r is the ionic species for which the electrodes are reversible), and of k respectively; ϱ_A and ϱ denote the density of the terminal A and the molten salt respectively, z_k the charge number, ϑ_k the stoichiometric transport number and μ_k the chemical potential of ion constituent k .