

223. Otto Schmidt: Die Beständigkeit von organischen Verbindungen in Gas- oder Dampfform gegenüber Stößen von Kalium-Ionen.

(Eingegangen am 17. Mai 1934.)

Man kann die Beständigkeit organischer Verbindungen in verschiedener Weise ermitteln: indem man z. B. ihr Verhalten bei Temperatursteigerungen prüft. Eine solche Probe ist die Krackung. Hierbei erweisen sich im allgemeinen die niedriger molekularen Verbindungen einer Reihe wie die der Paraffine als wesentlich beständiger als die höher molekularen. Auch symmetrisch verteilte doppelte oder dreifache Bindungen erhöhen die Beständigkeit: Benzol ist wesentlich beständiger als Cyclohexan, Tetrahydro-benzol, Hexan; Acetylen, CO, CO₂ sind durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet. Beim Krackprozeß, der im allgemeinen eine homogene Gasreaktion ist¹⁾, haben wir es im wesentlichen mit Effekten von Stößen im Gasraum zu tun. Die Geschwindigkeit v_G des Gasmoleküls der Masse m steigt hierbei gemäß der Gleichung I proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur T .

$$\text{I. } v_G = \sqrt{3kT/m}, \quad \text{II. } v_K^+ = \sqrt{2eV/m} \quad (\text{I})$$

Wir wollen hier als Prüfungsmittel den Stoß von K^+ -Ionen benützen, die eine Geschwindigkeit II besitzen, wobei V unter den Versuchs-Bedingungen 25 bzw. 200 Volt betrug; dies entspricht einer Geschwindigkeit von 11–32 km/sec., die 6–17-mal größer ist als die der Wasserstoff-Moleküle und 30–85-mal größer als die eines mittleren Moleküls ($M = 50$) bei 0°. Maßgebend für den Stoßeffect ist natürlich nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Masse. Die Beständigkeits-Verhältnisse sind im allgemeinen ganz ähnlich, wie sie sich bei der Methode der Temperatur-Steigerungen (Krackung) ergeben.

Wir beschießen also mit den K^+ -Ionen die Partikeln eines verdünnten Gases oder Dampfes. Als Gasdruck nehmen wir 3×10^{-3} mm²); bei der Länge der Flugstrecke der K -Ionen von 17,27 cm findet im allgemeinen nur wenige Male ein Zusammenstoß mit Gasmolekülen statt (Ein- oder Mehrfachstreuung).

Es bedeutet einen wesentlichen Unterschied, ob die Dimensionen unseres Geschosses wie bei $K^+ 10^{-8}$ oder wie bei den Elektronen 10^{-13} cm betragen und die Massen letzterer um fast 5 Zehnerpotenzen kleiner sind: Die Zusammenstöße von Elektronen mit Gasmolekülen sind bekanntlich durch quantenhaften Energie-Austausch³⁾ gekennzeichnet. Es tritt Anregung oder Ionisation ein, wenn die kinetische Energie der Elektronen gleich dem Anregungs- oder Ionisations-Potential ist, wenn also ist: $\frac{1}{2} m v^2 = h\nu = eV = P_A$ bzw. P_I . Eine solche quantenhafte Übertragung der kinetischen Energie findet bei Alkali-Ionen nicht statt. Dagegen haben Kallmann und Rosen⁴⁾ bei positiven Ionen eine quantenhafte Umladung gefunden. Die Reaktion: $A^+ + B = A + B^+$ tritt bei Geschwindigkeiten bis entsprechend 400 V in erheblichem Maße nur ein, wenn die Ioni-

1) vergl. O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 339 [1932].

2) Bei Hg $1,7 \times 10^{-3}$ mm.

3) Franck, Anregung von Quanten-Sprüngen durch Stöße.

4) Kallmann u. Rosen, Naturwiss. **18**, 448 [1930].

sations-Potentiale von A und B nahe beieinander liegen. Die Umladung tritt bei jedem Stoß ein, wenn die Potentiale gleich sind. Dies ist stets der Fall, wenn es sich um Ionen der gleichen Molekelart handelt, A also gleich B ist⁵⁾. Sind die Potentiale sehr verschieden, wie bei K und den hier untersuchten Gasen, wo sie im Mittel etwa 10 V betragen, so ist der Effekt meist nicht meßbar.

Beeck, sowie Beeck und Mouzon⁶⁾ haben die Ionisation von Edelgasen durch Alkali-Ionen untersucht und hierbei gefunden, daß die Ionisation eines Edelgases durch das Alkali-Ion am leichtesten erfolgt, das ihm im Gewicht am nächsten steht; für K^+ ist dies Ar. Die Effekte sind jedoch klein; aus den Messungen von Beeck⁷⁾ und Sutton⁷⁾ ergibt sich, daß bei 200 V bei etwa 2% der Zusammenstöße der K^+ -Ionen mit den Ar-Atomen Ionisation eintritt. In allen anderen Fällen, in denen die Gewichts-differenzen wesentlich größer sind, ist bei Geschwindigkeiten bis 200 V die Ionisation ganz geringfügig. Da die Gewichte der hier untersuchten Gase Hg, X, Kr, Ar, Ne, He, H₂, N₂, O₂, NH₃, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₄H₁₀, C₄H₈, C₄H₆, CO, CO₂, CH₃Cl⁸⁾ mit wenigen Ausnahmen sich wesentlich von dem von K unterscheiden, kommt dieser kleine Effekt bei den anderen Gasen praktisch nicht in Betracht.

Die Elektronen von kleinen und mittleren Geschwindigkeiten zeigen endlich Beugungs- und Interferenz-Erscheinungen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Stoßvorgang die Abstände, in denen die Elektronen am Kern des Gasmoleküls vorbeigehen, von der Größenordnung der zugehörigen de-Broglie-Welle sind. Bei den Kalium-Ionen ist dies bei den gewählten Geschwindigkeiten nicht der Fall; hier sind die zu 200 V gehörigen Wellenlängen gemäß dem de Broglieschen Ansatz: $\lambda = h/mv$ um etwa 3 Zehnerpotenzen zu klein. Auch diese Effekte kommen daher nicht in Betracht. Es bleiben im wesentlichen nur die rein mechanischen Stoßeffekte übrig.

Im allgemeinen findet bei jedem Zusammenstoß Übertragung von kinetischer Energie statt; nach dem Impulssatz findet man das Verhältnis des Energie-Verlustes $-\Delta\varepsilon$ zur Gesamt-Energie vor dem Stoß ε für kleine Energieverluste von K^+ , wenn man die Anfangsgeschwindigkeit des gestoßenen Gasmoleküls vernachlässigt, zu:

$$-\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{2M_{K^+}}{M_G} (1 - \cos \vartheta),$$

wo M_{K^+} die Masse des K^+ -Ions, M_G die des Gasmoleküls und ϑ den Ablenkungswinkel bedeutet⁹⁾. Dieser beträgt hier im Mittel $1/2 - 1$ Grad bei 200 V.

Man sieht, daß der Energie-Verlust um so kleiner wird, je größer die Masse des gestoßenen Moleküls ist. Wir beginnen daher unsere massenspektrographischen Untersuchungen beim Dampf des schweren Atoms Hg.

⁵⁾ vergl. auch F. Wolf, Ztschr. Physik **74**, 575 [1932].

⁶⁾ Beeck, Ann. d. Physik [5] **6**, 1018 [1930]; Beeck u. Mouzon, Ann. d. Physik [5] **11**, 737, 858 [1931]. ⁷⁾ O. Beeck, Ann. d. Physik [5] **6**, 1018 [1930].

⁸⁾ C₄H₁₀ = *n*-Butan, C₄H₈ = *iso*-Butylen, C₄H₆ = Butadien.

⁹⁾ vergl. Handb. d. Physik von Geiger-Scheel, XXIII, I, S. 34 [1933].

Um die Vorgänge beim Stoßprozeß messend verfolgen zu können, verfolgen wir ihn in die Beugungskammer eines Massen-Spektrographen (Fig. 1), wie dies schon Dempster, Ramsauer und deren Schüler¹⁰⁾, insbesondere Kennard, Thomson und Beeck getan haben. In diese Beugungskammer tritt durch einen Spalt ein Strahl von K-Ionen ein, der bei Abwesenheit von Gasen ungestreut durch einen parallelen, gleichgroßen Spalt in den Faraday-Käfig gelangt. Die dann erhaltene Kurve ist im Idealfalle ein schmales gleichschenkeliges Dreieck. Diesem Idealfall kamen unsere Messungen sehr nahe (Figur 2). Läßt man nun den Dampf eines Gases in die Beugungskammer, so werden die K⁺-Ionen nach beiden Seiten vom Spalt gestreut; durch Änderung der Feldstärke H, die gemäß der Formel:

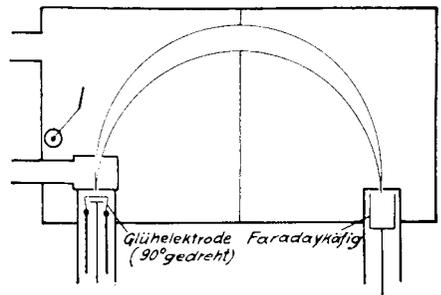


Fig. 1. Schema des Massenspektrographen nach Dempster.

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{r^2 H^2}$$

mit dem Radius r, der Spannung V, der Ladung e, der Masse m in Beziehung steht, kann man diese in den Faraday-Käfig hineinbringen.

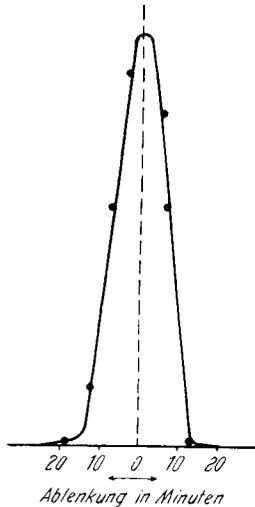


Fig. 2. Vakuumpkurve von K₃₉⁺.

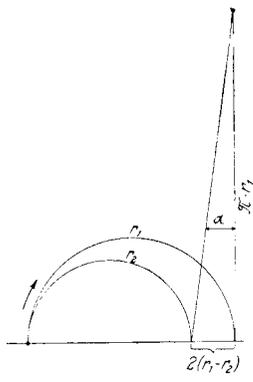


Fig. 3.

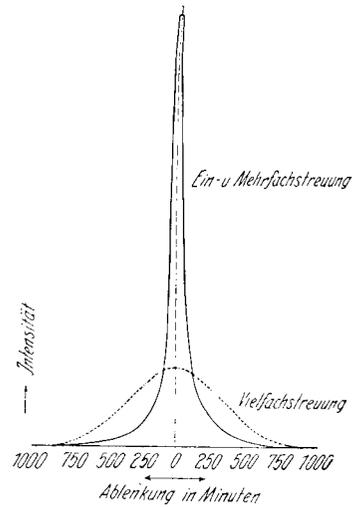


Fig. 4. Kurve der Ein- und Mehrfachstreuung von Quecksilber (p = 1.7 × 10⁻³ mm, V = 200), verglichen mit der theoretischen Kurve für Vielfachstreuung.

¹⁰⁾ vergl. die Literatur-Zusammenstellung von Ramsauer u. Kollath, Handb. d. Physik Geiger-Scheel XXII, 2, S. 303ff. [1933].

Auf den Verteilungskurven gibt die Abszisse den Abstand von der Null-Lage, gekennzeichnet durch die Schwerpunktslinie der Vakuumkurve von K_{39} in Minuten an. Die Berechnung der Abstände in Minuten geschah in folgender Weise: Sei r_1 der Radius der Beugungskammer, gemessen von der Mitte des Emissionsspaltaltes zu Mitte des Spaltes des Faraday-Käfigs, also der Radius der mittleren Bahn eines K^+ -Ions, das an der Durchstoßlinie auftritt, r_2 der Radius eines gestreuten K^+ -Ions; letzteres kann nur dann in den Faraday-Käfig gelangen, wenn bei festgehaltener Volt-Zahl das magnetische Feld verkleinert wird.

Aus der Fig. 3 folgt:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2(r_1 - r_2)}{\pi r_1}. \quad (2)$$

Da ferner:

$$\frac{I}{2V} \cdot \frac{e}{m} \cdot r_1^2 = \frac{I}{H_1^2}$$

$$\frac{I}{2V} \cdot \frac{e}{m} \cdot r_2^2 = \frac{I}{H_2^2}$$

ist, so entspricht bei festgehaltener Volt-Zahl einer Veränderung der Feldstärke um einen bestimmten Betrag ein bestimmter Abstand. Es ist:

$$r_1 : r_2 = \frac{I}{H_1} : \frac{I}{H_2} \quad (3)$$

Man erhält so von den verschiedenen Gasen Verteilungs-Kurven, deren Flächen-Inhalt und Form unter den gleichen Versuchs-Bedingungen sehr verschieden ist. Diese Kurven stellen den Intensitäts-Verlauf auf dem äquatorialen Streifen des Streubildes dar, der die Höhe des Spaltes hat. Denkt man sich diesen Streifen in Abschnitte von der Spaltbreite zerlegt, so gibt die experimentell erhaltene Kurve die Intensitäts-Verteilung pro Flächen-Einheit (Spaltfläche) in bestimmter Entfernung von der Durchstoßlinie wieder. Bezieht man alle Kurven auf gleiche Maximal-Intensität, so ist die Größe der Kurvenfläche unter den gleichen Versuchs-Bedingungen ein Maß der Streuung; sie ist in homologen Reihen annähernd dem Wirkungs-Querschnitt (s. u.) proportional. Die Symmetrie der Kurven nimmt mit wachsender Volt-Zahl zu; Abweichungen sind bei 200 V kleiner als bei 25 V; doch ist es bei 25 V kaum möglich, bei höheren Kohlenwasserstoffen exakte Verteilungskurven zu erhalten, da die Intensitäts-Abnahme sehr groß ist.

Die Auswertung dieser Verteilungskurven (Fig. 6) geschah in folgender Weise: Die meisten Verteilungskurven entstehen durch Überlagerung mehrerer Effekte, von denen Streuung, Geschwindigkeitsverluste und Umladung¹¹⁾ die wichtigsten sind (Fig. 5). Umladung kommt nach den obigen Ausführungen hier praktisch nicht in Frage. Der Geschwindigkeitsverlust äußert sich in einer Verschiebung der Gesamtkurve nach kleineren Energie-Werten, die Streuung in einer Erniedrigung der Maximal-Intensität.

¹¹⁾ vergl. Geiger-Scheel, Handb. d. Physik XXII, 2, 305 [1933].

Es wurden nun zwar Kurven gefunden, die nahezu reine Streukurven sind (Typus 1, Fig. 5), aber keine Kurven, die dem Typus 2 (Fig. 5) entsprechen. Kurven, die zu letzterem Typus gehören, waren stets asymmetrisch und sind daher durch Überlagerung der Typen 1 und 2 entstanden.

In Figur 4 ist die bei $p = 1.7 \times 10^{-3}$ mm erhaltene Kurve der Ein- und Mehrfachstreuung von K^{+39} -Ionen am Quecksilber mit einer für höhere Drucke errechneten

Kurve der Vielfachstreuung¹²⁾ verglichen. Beide Kurven haben den gleichen Flächeninhalt; aber während bei der Ein- und Mehrfachstreuung der größte Teil der K^{+39} -Ionen fast unabgelenkt den Gasraum passiert, ist dies bei der Vielfachstreuung nicht der Fall. Man sieht deutlich aus Fig. 6, wie sich bei den verschiedenen Gasen die Effekte Streuung und Geschwindigkeitsverluste in verschiedener Weise übereinander lagern, je nachdem der letztere Effekt größer, kleiner wird oder ganz verschwindet. Die Kurven zeigen fast alle auf der rechten Seite einen kleinen Höcker, der von dem K^{+} -Isotop 41 herrührt, dessen Menge etwa 5% der Gesamtmenge des K ausmacht; bei symmetrischen Kurven ist daher der Flächeninhalt des rechten Teils um etwa 5–10% zu groß, wenn man die Messungen auf K_{39} bezieht. Eine entsprechende Korrektur ist daher bei der Berechnung der Symmetrie-Werte (s. u.) erforderlich. In Figur 4 ist diese Korrektur bereits aus Vergleichsgründen angebracht.

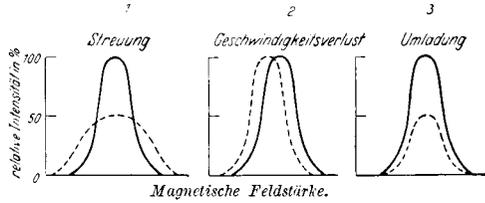


Fig. 5.

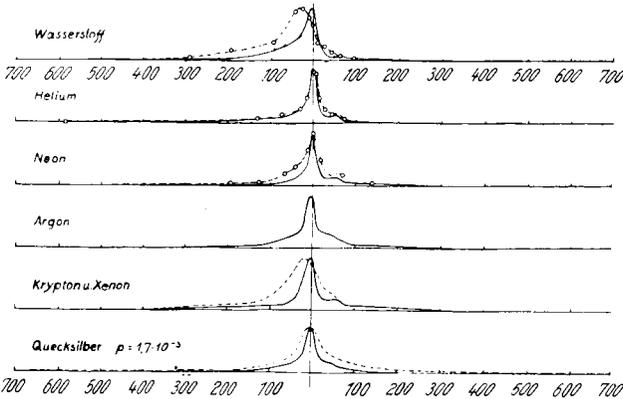


Fig. 6. Kurven verschiedener Gase.

$p = 3.10^{-3}$ mm (Hg $p = 1.7 \cdot 10^{-3}$) --- V = 25 Volt — V = 200 Volt.

Wir wollen nun so vorgehen, daß wir zunächst möglichst reine Streukurven aufsuchen und dann schrittweise die Veränderungen feststellen, die beim Übergang dieser zu solchen Kurven auftreten, in denen in immer stär-

¹²⁾ Geiger-Scheel, l. c. XXII, 2, 15.

kerem Maße Geschwindigkeitsverluste sich zeigen. Wir schaffen uns solche Kurven-Typen durch Untersuchung von besonders einfachen, einatomigen Gasen, Quecksilber und den Edelgasen; diesen schließen sich dann die einfachen zweiatomigen Gase H_2 , N_2 , O_2 an. Mit diesen Typen vergleichen wir die Kurven unserer organischen Verbindungen.

Die mit Hg erhaltenen Kurven (Fig. 6) sind durch völlige Symmetrie ausgezeichnet: von der die maximale Intensität bezeichnenden Null-Linie aus erstrecken sich die beiden Kurven-Hälften gleich weit; schneidet man die Kurven in gleichmäßig starkem Blech aus und bestimmt die Schwerpunktslinie durch Auswägen auf einer Kante, parallel der Ordinatenachse, so ist die Verschiebung der Schwerpunktslinie beim Hg gegenüber der Vakuumkurve gleich 0; die Größe der Verschiebung der Schwerpunktslinie in Minuten ist ein Maß der Symmetrie. Der Flächeninhalt der Streukurve bei 25 V ist wie immer größer als der bei 200 V; aber auch bei niedrigen Geschwindigkeiten liegt bei Hg noch eine reine Streukurve ohne Schwerpunkts-Verschiebung vor. Bemerkenswert ist, daß beim Quecksilber geringe Streuung noch in 700' Abstand nachgewiesen werden konnte.

Gehen wir vom Quecksilber zu den Edelgasen, X, Kr, Ar, Ne, He über, so ändert sich das Bild im Sinne dieser Reihenfolge: je kleiner das Atomgewicht der Edelgase wird, um so unsymmetrischer werden die Kurven; die Verschiebung der Schwerpunktslage wird immer größer; sie ist bei X=O, bei He = 37' und erreicht beim H_2 den hohen Wert von 44'. Der Schwerpunkt der Kurve verschiebt sich dabei in immer stärkerem Maße nach kleineren Energie-Werten. Das Wachsen der Energie-Verluste in Richtung Hg \rightarrow He \rightarrow H_2 ist eine einfache Folge der abnehmenden Maße der gestoßenen Partikeln gemäß dem Impulsatz.

Es ist nun sehr interessant, daß die organischen Kohlenwasserstoffe genau das entgegengesetzte Verhalten zeigen wie die Edelgase und das Quecksilber: während bei letzteren die Energie-Verluste der K^+ -Ionen mit wachsendem Atomgewicht abnehmen, nehmen sie bei den Kohlenwasserstoffen mit wachsendem Molekulargewicht zu.

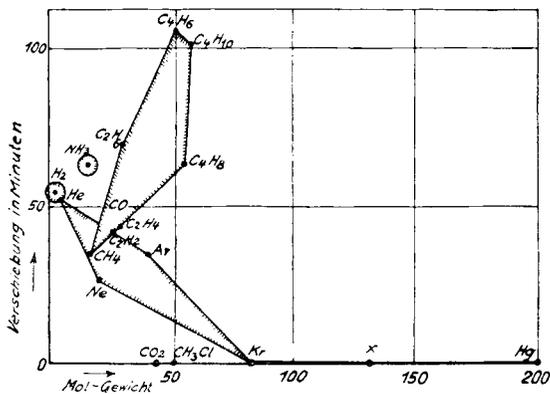


Fig. 7. Schwerpunktsverschiebung der Verteilungskurven in Min. $V = 200$; $p = 3 \cdot 10^{-3}$ mm
Die Schwerpunktsverschiebungen zusammengehöriger Gase sind eingerahmt.

Die Asymmetrie der Kurven steigt dabei mit wachsendem Gewicht; die Schwerpunktsverschiebung beträgt in Minuten für CH_4 35', C_2H_6 70', C_4H_{10} 150'; sie ist für Monoolefine deutlich kleiner und beträgt für C_2H_2 und C_2H_4 42' gegenüber 70' (C_2H_6), für C_4H_8 (iso) 63' gegenüber 150' (C_4H_{10}), während sie für das Edelgas vom Gewichte des Äthans (Ne) nur 27' gegenüber 70' und das vom Gewichte des Butans (Ar) 29' gegenüber 150' beträgt. Das NH_3

zeigt ähnliche Verhältnisse wie *iso*-Butylen: Verschiebung 63' (Figur 7). (Alle Zahlen für 200 V.)

Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit gerader Kette verhalten sich also beim Stoß um so weniger wie starre, elastische Kugeln, je größer ihr Molekulargewicht ist. Wir wissen aus den Erfahrungen des Krackprozesses, daß Ketten-Moleküle um so leichter zerbrechen, je länger die Kette ist. Offenbar wird beim Zusammenstoß der K^+ -Ionen mit den Paraffin-Kohlenwasserstoffen in mit dem Molekulargewicht steigendem Maße kinetische Energie des K^+ -Ions in innere Schwingungs-Energie des Kohlenwasserstoffs verwandelt, die bis zur Dissoziation (Krackung) führen kann. Daß die Monoolefine und Acetylen sich bei diesem Stoßprozeß als wesentlich beständiger erweisen (die Kurven von C_2H_2 , C_2H_4 , *iso*- C_4H_8 sind stärker symmetrisch), entspricht durchaus den Erwartungen.

Ein völlig anderes Verhalten wie die Paraffine zeigen die Kohlenstoffverbindungen mit negativen Substituenten CO , CO_2 , CH_3Cl mit den Molekulargewichten 28, 44, 50; die zugehörigen Edelgase sind Ne und Ar, denen sie weitgehend in der Kurven-Gestaltung gleichen; die Kurven sind weitgehend symmetrisch; die Schwerpunkts-Verschiebungen sind 46', 0, 0, gegenüber 27' bei Ne und 29' bei Ar. Sauerstoff zeigt eine Schwerpunkts-Verschiebung von 37'. Die Fehlergrenze liegt bei etwa 5' bei 200 V, so daß die Werte für die Gase CO_2 und CH_3Cl auch von 0 verschieden sein können. Die Verschiebungen entsprechen dem Impulsatz.

Die letzten Gase verhalten sich also im Gegensatz zu den Paraffinen annähernd wie starre elastische Kugeln.

Die Wirkungsquerschnitte, berechnet nach der Formel von Ramsauer:

$$Q = \frac{2.3}{(p_2 - p_1)} \left[\left(\log \frac{I_h}{I_v + I_h} \right)_{p_1} - \left(\log \frac{I_h}{I_v + I_h} \right)_{p_2} \right]$$

liegen in der Mitte der von Durbin¹³⁾ und Ramsauer und Beeck¹⁴⁾ gefundenen Werte (Figur 8); ihre Beziehung zum Molekulargewicht erläutert

¹³⁾ F. M. Durbin, Phys. Rev. 30, 844 [1927]. Handb. Phys. Geiger-Scheel XXII, 2, 304 [1933].

¹⁴⁾ C. Ramsauer u. O. Beeck, Phys. Ztschr. 28, 858 [1927]; Ann. Physik 87, 1 [1928].

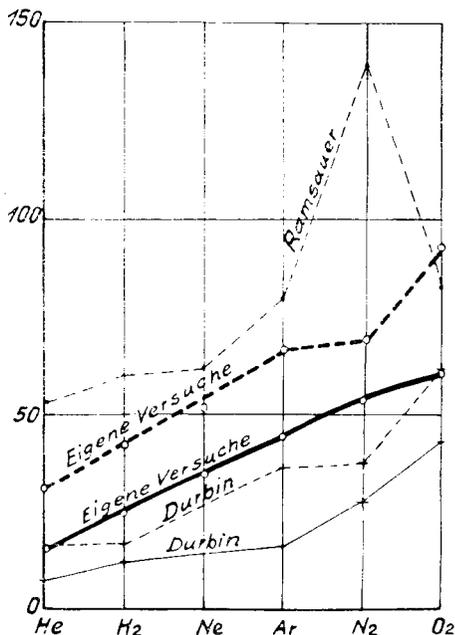


Fig. 8. Wirkungsquerschnitte von K^+ in verschiedenen Gasen. --- 25 V ——— 200 V

