

Temperaturabhängigkeit der Massenspektren von Kohlenwasserstoffmolekülen und ihre Bedeutung im Rahmen der statistischen Theorie

Von H. EHRHARDT und O. OSBERGHAUS

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Brg.
(Z. Naturforsch. 15 a, 575—584 [1960]; eingegangen am 22. März 1960)

Es ist bekannt, daß die Massenspektren großer Moleküle eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Eine brauchbare Theorie der Massenspektren muß diese Temperaturabhängigkeit wiedergeben. In der vorliegenden Arbeit wurden die Massenspektren einer Reihe von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur (von 100 °C bis maximal 700 °C) gemessen und die Meßergebnisse im Rahmen der statistischen Theorie gedeutet. Dabei zeigt sich qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experimenten. Die quantitative Prüfung wird am Beispiel des Propan durchgeföhrt. Auftretende Abweichungen zwischen errechneter und gemessener Temperaturabhängigkeit des Spektrums sind möglicherweise auf die unzureichende Kenntnis der von den Elektronen beim Stoß auf die Moleküle übertragenen Anregungsenergien zurückzuführen.

Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Massenspektren lassen sich unter gewissen Voraussetzungen die für die Bildung des Spektrums verantwortlichen Zerfallskonstanten ermitteln.

1. Aussagen der statistischen Theorie der Massenspektren

Wird ein Molekül durch Elektronenstoß ionisiert, und liegt die Energie der Elektronen um einige eV über der Ionisierungsenergie, so erhält ein Teil der Ionen genügend Anregungsenergie, um weiter zu zerfallen. Zur Berechnung der so entstehenden Massenspektren müssen Annahmen über den Zerfallsmechanismus und die Verteilungsfunktion der beim Stoß übertragenen Anregungsenergie gemacht werden.

In der statistischen Theorie der Massenspektren (STMS)¹⁻⁸ wird nun vorausgesetzt, daß das Molekülion als eine statistische Gesamtheit behandelt werden kann, die durch ihre Gesamtenergie E (innere Energie) vollständig charakterisiert und deren Verhalten unabhängig davon ist, in welchem Zustand (abgesehen von der Gesamtenergie) sich das Ion unmittelbar nach dem Elektronenstoß befindet. Bei ausreichender Gesamtenergie kommt es nach einer Lebensdauer, die groß gegen die Dauer einer Molekülschwingung sein soll, zu einer solchen Verteilung der Energie über die Schwingungsfreiheitsgrade, daß eine der Bindungen des Molekülions aufspaltet, also

zwei Bruchstücke entstehen, wovon eines die Ladung mitnimmt. Ist der Restbetrag an Energie in den Bruchstücken groß genug, so können diese weiter zerfallen.

Es sei $N(t)$ die Zahl der noch nicht zerfallenen Molekülionen zur Zeit t . Diese Ionen besitzen einen gewissen Gesamtbetrag E an innerer Energie, der nach einer Wahrscheinlichkeitsfunktion $P(E)$ über die verschiedenen Molekülionen verteilt ist:

$$\delta N(E, t) = N(t) P(E) dE. \quad (1)$$

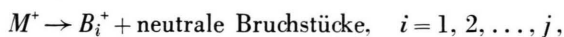
Der Zerfall erfolgt laut Voraussetzung statistisch mit einer nur von der Gesamtenergie abhängigen Zerfallskonstanten $k(E)$:

$$\frac{d}{dt} (\delta N) = -N(t) k(E) P(E) dE. \quad (2)$$

Nach Integration über alle Energien erhält man schließlich für die Zahl der zur Zeit τ noch vorhandenen Molekülionen:

$$N(\tau) = N(0) \int_0^\infty e^{-\tau k(E)} P(E) dE. \quad (3)$$

Wenn j Zerfallsreaktionen der Art



¹ H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. HENRY EYRING, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **38**, 667 [1952].

² M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG, H. M. ROSENSTOCK u. HENRY EYRING, *Symposium on Radiobiology*, London 1952.

³ A. KRAUSS, A. L. WAHRHAFTIG u. HENRY EYRING, *Ann. Rev. Nuc. Sci.* **5**, 241 [1955].

⁴ J. COLLIN, *Bull. Soc. Roy., Liège* **25**, 520 [1956].

⁵ L. FRIEDMAN, F. A. LONG u. M. WOLFSBERG, *J. Chem. Phys.* **27**, 613 [1957].

⁶ A. BRUCE KING u. F. A. LONG, *J. Chem. Phys.* **29**, 374 [1958].

⁷ W. A. CHUPKA, *J. Chem. Phys.* **30**, 191 [1959].

⁸ L. FRIEDMAN, F. A. LONG u. M. WOLFSBERG, *J. Chem. Phys.* **30**, 1605 [1959].



möglich sind, so wird

$$\frac{N(\tau)}{N(0)} = \int_0^\infty e^{-\tau \sum_{i=1}^j k_i(E)} P(E) dE. \quad (4)$$

$N(0)$ ist proportional der Totalionisation, d. h. der Summe aller Ionenströme im Spektrum, und $N(\tau)$ dem Ionenstrom auf der Muttermasse; also ist der Quotient („relativer Ionenstrom“)

$$N(\tau)/N(0) = I$$

eine direkt aus dem Massenspektrum gewinnbare Größe. τ ist die Zeit, die vergeht vom Augenblick des Elektronenstoßes bis zum Nachweis der Ionen, in üblichen Massenspektrometern etwa $1 \cdot 10^{-5}$ sec.

Ähnlich lassen sich die relativen Ionenströme für die Bruchstücke ausrechnen. Kann z. B. das Molekülion in die primären Bruchstückionen $B_1^+, B_2^+, \dots, B_j^+$ zerfallen, wobei aus B_1^+ noch die Bruchstückionen $C_1^+, C_2^+, \dots, C_s^+$ entstehen können, so ist der relative Ionenstrom auf der Masse der Bruchstückionen B_1^+

$$I_{B_1} = \int_0^\infty \frac{k_{B_1}(E)}{\sum_{i=1}^s k_{C_i}(E) - \sum_{i=1}^j k_{B_i}(E)} \cdot \left\{ e^{-\tau \sum_{i=1}^j k_{B_i}(E)} - e^{-\tau \sum_{i=1}^s k_{C_i}(E)} \right\} P(E) dE. \quad (5)$$

Für die theoretische Ermittlung der Zerfallskonstanten $k(E)$ muß natürlich ein bestimmtes Modell zugrunde gelegt werden. Nach ROSENSTOCK et al.¹ liefert die Transition State Theorie für ein System von n klassischen, harmonischen Oszillatoren den Ausdruck

$$k_j = \bar{\nu}_j \left(\frac{E - E_{0j}}{E} \right)^{n-1} \quad \text{mit} \quad \bar{\nu}_j = \frac{\prod_{i=1}^n \nu_i}{\prod_{i=1}^{n-1} \nu_{ji}^\pm}. \quad (6)$$

Dabei bedeuten E die gesamte innere Energie des Ions abzüglich der Nullpunktsenergie, E_{0j} die zum Zerfall erforderliche Aktivierungsenergie, also die Differenz der Auftrittspotentiale von Bruchstück- und Ausgangsion, n die Zahl der inneren Freiheitsgrade der Ausgangsionen und ν_i bzw. ν_{ji}^\pm die Schwingungsfrequenzen der Ausgangsionen im Grundzustand bzw. in dem zu dem betreffenden Zerfall gehörenden aktivierten Komplex.

Für die Zerfallskonstanten von Ionen mit inneren Rotationen erhält man kompliziertere Ausdrücke¹.

In allen Fällen, in denen bisher solche Zerfallskonstanten berechnet wurden^{1, 3, 4}, sind für die Schwingungsfrequenzen ν_i die des neutralen Mole-

küls verwendet und zur Abschätzung der ν_{ji}^\pm spezielle aktivierte Komplexe angenommen worden, die k_j folglich mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet. Die Frequenzfaktoren $\bar{\nu}_j$ in Gl. (6) sind deshalb praktisch als freie Parameter anzusehen, deren Anzahl meistens größer als die Zahl der unabhängigen Meßwerte ist, weil einige Massenspektrenlinien im Spektrum auf verschiedenen Reaktionswegen zustandekommen können. Die innere Energie E setzt sich zusammen aus der thermischen und der beim Elektronenstoß übertragenen Energie; der erste Anteil ist bei Kenntnis der Schwingungsfrequenzen des Moleküls berechenbar, der zweite unbekannt. Für die durch den Elektronenstoß übertragene Anregungsenergie wurden in allen bisherigen Arbeiten Rechteckfunktionen angenommen, wobei die Maximalenergie für Elektronen von 50–100 eV je nach Molekülsorte zwischen 7 eV und 20 eV liegen sollte.

2. Die Gewinnung von Zerfallsfunktionen und Frequenzfaktoren aus der Temperaturabhängigkeit der Massenspektren

Wird ein Gas bei der Temperatur T durch Elektronenstoß ionisiert, so ist die Wahrscheinlichkeit $P(E, T)$, daß ein Molekül nach dem Stoß die innere Energie E besitzt:

$$P(E, T) = \int_0^E P_{th}(E_{th}, T) P_{el}(E - E_{th}) dE_{th}. \quad (7)$$

Dabei bedeutet $P_{th}(E_{th}, T)$ die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül bei der betreffenden Temperatur T des Gases vor dem Elektronenstoß die thermische Energie E_{th} besessen hat und $P_{el}(E_{el})$ die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron beim Stoß die Anregungsenergie E_{el} an das Molekülion abgibt. $P_{th}(E_{th}, T)$ läßt sich bei bekannten Schwingungsfrequenzen des Moleküls im Elektronengrundzustand errechnen (siehe nächster Abschnitt) und unter der vorläufigen Annahme, daß $P_{el}(E_{el})$ bekannt sei, gilt dasselbe für $P(E, T)$. — Ist weiter $Z_M(E, \tau)$ die Wahrscheinlichkeit, daß man zur Zeit τ nach dem Elektronenstoß ein Ion der Masse M vorfindet, das aus einem Molekülion mit der Energie E gebildet wurde, so ist der auf dieser Massenzahl nach einer Zeit τ beobachtbare Ionenstrom:

$$i_M(T) = i_0 \int_0^\infty Z_M(E, \tau) P(E, T) dE. \quad (8)$$

i_0 bedeutet den Ionenstrom, der zur Zeit $t=0$ als Ionenstrom auf der Muttermasse hätte beobachtet

werden können; i_0 ist also gleich der Totalionisation im Massenspektrum. Im folgenden soll $I_M(T)$ der auf i_0 bezogene Ionenstrom auf der Masse M bei der Gastemperatur T sein und τ als Spektrometerkonstante in das Funktionszeichen Z_M einbezogen werden.

Damit wird Gl. (8)

$$I_M(T) = \int_0^{\infty} Z_M(E) P(E, T) dE. \quad (9)$$

$I_M(T)$ wird gemessen und $P(E, T)$ soll als bekannt angenommen werden. $Z_M(E)$ ist unbekannt und aus Gl. (9) angenähert erchenbar, wenn man das Integral in eine Summe umwandelt. Dies ist möglich, weil $P(E, T)$ für große Werte von E verschwindet.

$Z_M(E)$ bedeutet dann den Lösungsvektor des linearen Gleichungssystems

$$I_M(T_k) = \Delta E \sum_{l=1}^m Z_M(E_l) P(E_l, T_k), \quad k=1, \dots, m, \quad (10)$$

mit m Gleichungen für m verschiedene Temperaturwerte T_k .

Die durch Lösung der Gl. (10) gewonnene Zerfallsfunktion $Z_M(E)$ für das Ion der Masse M ist eine empirische Größe, zu deren Ermittlung keine speziellen Vorstellungen über die Art des Zerfallsprozesses herangezogen worden sind.

Nimmt man an, daß der Zerfall der Ionen ein statistischer Prozeß mit einer nur von der Gesamtenergie abhängigen Zerfallskonstanten $k(E)$ ist, so ergibt sich nach Gl. (4) für den Zerfall des Moleküls bei j verschiedenen Zerfallswegen

$$Z_{M^+}(E) = \exp \left\{ -\tau \sum_{i=1}^j k_i(E) \right\} \quad (11)$$

und für ein Zwischenprodukt B_1^+ [nach Gl. (5)]:

$$Z_{B_1^+}(E) = \frac{k_{B_1}(E)}{\sum_{i=1}^s k_{C_i}(E) - \sum_{i=1}^j k_{B_i}(E)} \cdot \left[\exp \left\{ -\tau \sum_{i=1}^j k_{B_i}(E) \right\} - \exp \left\{ -\tau \sum_{i=1}^s k_{C_i}(E) \right\} \right]. \quad (12)$$

Bei Massenspektren, die ebensoviele Ionensorten [und damit Funktionen $Z(E)$] enthalten wie Zerfallswege $[k_i(E)]$, lassen sich aus Gln. (11) und (12) im Prinzip die gesuchten Zerfallskonstanten $k_i(E)$ berechnen. Die Kenntnis der $k_i(E)$ liefert dann eine vollständige Beschreibung des Massenspektrums in Abhängigkeit von der Energie der stoßenden Elek-

tronen, der Temperatur und der Laufzeit der Ionen, vorausgesetzt wurde nur die empirische Kenntnis der Energieübertragungsfunktion $P_{el}(E_{el})$.

Für die Weiterführung unserer Überlegungen legen wir das spezielle statistische Modell der STMS zugrunde, das für die Zerfallskonstante eines Ions mit n Freiheitsgraden ergibt:

$$k_j(E) = \bar{v}_j \left(\frac{E - E_{0j}}{E} \right)^{n-1}, \quad (6)$$

wobei die Aktivierungsenergien E_{0j} als bekannt vorausgesetzt werden können und die (energieunabhängigen) \bar{v}_j als freie Parameter zu betrachten sind, die aus den Spektren ermittelt werden müssen.

Setzt man Gl. (6) in (11) ein, so folgt

$$\frac{1}{\tau} \ln Z_M(E) = \sum_{i=1}^j \bar{v}_i \left(\frac{E - E_{0i}}{E} \right)^{n-1}. \quad (13)$$

Für j voneinander verschiedene Werte E_k ($k=1, \dots, j$) erhält man das lineare Gleichungssystem

$$\sum_{i=1}^j \left(\frac{E_k - E_{0i}}{E_k} \right)^{n-1} \cdot \bar{v}_i = -\frac{1}{\tau} \ln Z_M(E_k); \quad k=1, \dots, j, \quad (14)$$

das nach den Unbekannten \bar{v}_i aufgelöst werden kann, weil die E_{0i} , τ und $Z_M(E_k)$ bekannt sind.

In dem komplizierteren Fall eines Zwischenproduktes B_1^+ in einer Zerfallskette gewinnt man durch Einsetzen der Gl. (6) in Gl. (12) ein analoges Gleichungssystem für die s Unbekannten \bar{v}_{C_i} . Die übrigen Zerfallskonstanten $k_{B_i}(E)$ in Gl. (12) sind aus der Auflösung des Gleichungssystems (14) für alle Energien E bekannt.

Löst man also die transzendente Gl. (12) für s verschiedene Energiewerte E_m nach $\sum_{i=1}^s k_{C_i}(E)$ auf, und sind U_m die gefundenen Lösungen, so gewinnt man das Gleichungssystem

$$\sum_{i=1}^s k_{C_i}(E_m) = U_m \quad (15)$$

oder mit Gl. (6)

$$\sum_{i=1}^s \left(\frac{E_m - E_{0i}}{E_m} \right)^{n-1} \cdot \bar{v}_i = U_m, \quad m=1, \dots, s, \quad (16)$$

welches wiederum nach den Größen \bar{v}_i aufgelöst werden kann.

Es ist also möglich, sämtliche das Massenspektrum bestimmende Frequenzfaktoren \bar{v}_i und damit alle Zerfallskonstanten aus der Temperaturabhängig-

keit des Massenspektrums zu bestimmen. Dabei kann die Zahl der Zerfallskonstanten in den Gleichungssystemen (14) und (16) sehr viel größer sein als die Zahl der verschiedenen Massenspektren im Spektrum, denn jede Zerfallsfunktion ist für alle Anregungsenergien E aus der Auflösung der Gl. (9) bekannt.

Massenspektren, die keine Temperaturabhängigkeit zeigen, können nicht zur Analyse herangezogen werden, kommen aber auch selten in Spektren vor.

3. Energieverteilungsfunktion des Propan

Es soll nun die Energie-Verteilungsfunktion des Propan berechnet werden. Für einen Vergleich von Experiment und Theorie bietet sich Propan deshalb an, weil einerseits das Molekül genügend kompliziert ist, um eine statistische Behandlung zu erlauben, andererseits aber doch so einfach, daß sämtliche Schwingungsfrequenzen des Moleküls aus Ultrarot- und RAMAN-Spektren bekannt sind, also die Funktion $P_{th}(E)$ errechnet werden kann.

a) Die Verteilungsfunktion $P_{th}(E, T)$ der thermischen Energie für Propan

Besteht ein Molekül aus s harmonischen Oszillatoren gleicher Frequenz ν , so ist die Wahrscheinlich-

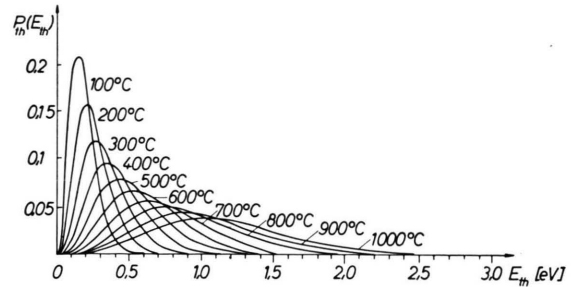


Abb. 1. Die Verteilungsfunktionen der thermischen Energie des Propan-Moleküls bei verschiedenen Gastemperaturen. Die Nullpunktsenergie ist abgezogen.

keit dafür, daß ein solches Molekül bei der Temperatur T gerade die Energie $E_{th} = R \cdot h \nu$ besitzt, gegeben durch

$$P(R \cdot h \nu) = \frac{g_R e^{-R h \nu / k T}}{\sum_R g_R e^{-R h \nu / k T}}, \quad (17)$$

wobei
$$g_R = \frac{(s-1+R)!}{R!(s-1)!} = \binom{s-1+R}{R} \quad (18)$$

die Zahl der Möglichkeiten ist, R Quanten auf s harmonische Oszillatoren gleicher Frequenz zu verteilen. Aus Gl. (17) und (18) folgt mit $R \cdot h \nu = E_{th}$ in guter Näherung:

$$P(E_{th}) = \frac{(1 - e^{-h \nu / k T})^s}{(s-1)! (h \nu)^{s-1}} \left(E_{th} + \frac{s}{2} h \nu \right)^{s-1} \exp\{-E_{th}/k T\}. \quad (19)$$

Für Propan sind die 27 möglichen Schwingungsfrequenzen aus Ultrarot- und RAMAN-Spektren bekannt⁹. Man findet, daß 8 Schwingungen Wellenzahlen haben, die nahe bei dem Mittelwert von $\nu_1 = 2950 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Ebenso liegen 12 Schwingungen bei $\nu_2 = 1322 \text{ cm}^{-1}$, 4 bei $\nu_3 = 870 \text{ cm}^{-1}$ und 3 bei $\nu_4 = 354 \text{ cm}^{-1}$. Denkt man sich die Propanmoleküle aus 4 Teilen bestehend, in denen jeweils alle Oszillatoren s_i gleich große Schwingungsquanten $h \nu_i$ haben, so erhält man durch dreimaliges Falten der Funktionen Gl. (19) die gesuchte Verteilungsfunktion

$$P_{th}(E, T) = \exp\{-E/k T\} F(E) \prod_{i=1}^4 \frac{(1 - e^{-h \nu_i / k T})^{s_i}}{(s_i-1)! (h \nu_i)^{s_i-1}} = \exp\{-E/k T\} F(E) G(T), \quad (20)$$

wobei E die gesamte thermische Energie im Molekül und $F(E)$ ein Polynom vom Grade 26 ist, dessen Koeffizienten im wesentlichen die Nullpunktsenergien $\frac{1}{2} s_i h \nu_i$ enthalten.

Die auf gleiche Flächen normierten Verteilungsfunktionen $P_{th}(E, T)$ für Propan sind in Abb. 1 dargestellt.

b) Die Verteilungsfunktion $P(E, T)$ der Energie im Propanion nach dem Elektronenstoß

Ein Molekül, das die thermische Energie E_{th} besitzt, erhalte beim Elektronenstoß neben der Ionisierungsenergie noch die Anregungsenergie E_{el} , so daß die Gesamtenergie E des Molekülions $E = E_{th} + E_{el}$ ist. Nimmt man nun nach ROSENSTOCK et al.¹ an, daß die Wahrscheinlichkeit für die Übertragung des Energiebetrages E_{el} beim Elektronenstoß bis zu der Maxi-

⁹ G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand Comp., Inc., New York 1951.

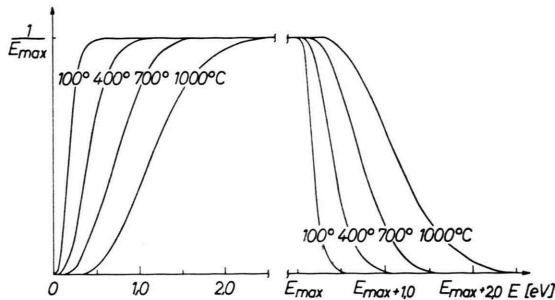


Abb. 2. Die Verteilungsfunktionen der Gesamtenergie des Propanions bei verschiedenen Temperaturen unter Annahme einer Rechteckverteilung der beim Elektronenstoß übertragenen Energie. Die Nullpunktsenergie des Propanions ist abgezogen.

malenergie E_{\max} konstant ist und für größere E_{el} gleich Null, so ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül bei der Temperatur T zu finden, das gerade die Energie E besitzt, gegeben durch

$$\begin{aligned}
 P(E, T) &= \int_0^E P_{\text{el}}(E_{\text{el}}) \cdot P_{\text{th}}(E - E_{\text{el}}, T) dE_{\text{el}} \\
 &= \frac{1}{E_{\max}} \int_0^E G(T) e^{-\frac{E-E_{\text{el}}}{kT}} \cdot F(E - E_{\text{el}}) dE_{\text{el}} \\
 &= \frac{1}{E_{\max}} \int_0^E G(T) e^{-\frac{E}{kT}} \cdot F(E) dE. \quad (21)
 \end{aligned}$$

Den Verlauf dieser Funktion zeigt Abb. 2.

4. Versuchsanordnung und Meßverfahren

Versuchsanordnung und Meßverfahren sind in früheren Arbeiten^{10, 11} beschrieben. Zur Auswertung wurden die verschiedenen Ionenströme auf die Totalionisation des Meßgases bezogen, die erwartungsgemäß temperaturunabhängig ist (Abb. 3). Man erhält also als Meßergebnis $I_M / \Sigma I_M$, wobei I_M der Ionenstrom auf der Masse M bedeutet. Die Größe $I_M / \Sigma I_M$ ist unabhängig von apparativen Einflüssen und vom Gasdruck und bei intensitätsreichen Linien mit einer Genauigkeit von etwa 1% meßbar, solange die betrachtete Ionensorte keine zu große Anfangsenergie hat, was bei Kohlenwasserstoffen meistens der Fall ist.

Bei den hohen Temperaturen der Ionenquelle muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß thermische Spaltprodukte auftreten und dadurch die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Massenspektren verfälscht werden. Es wurde darum bei allen Messungen sorgfältig nach solchen thermisch erzeugten Bruch-

stücken gesucht. Bis zu 900 °C konnten bei der verwendeten Versuchsanordnung keine solchen Spaltprodukte der Meßgase nachgewiesen werden. Dazu wurden Auftretspotentialmessungen durchgeführt und festgestellt, daß die Konzentrationen von Radikalen oder Polymerisationsprodukten im Ionisierungsgebiet kleiner als 1‰ der Molekülkonzentration waren.

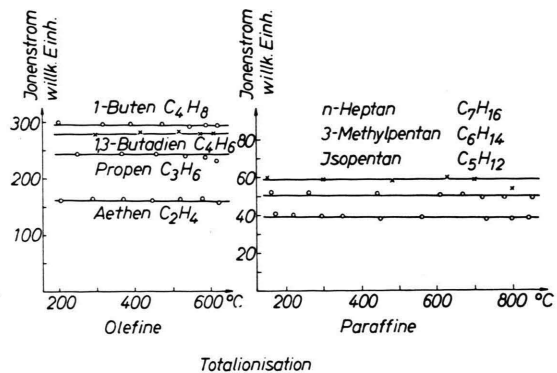


Abb. 3. Die Totalionisation einiger Kohlenwasserstoffe als Funktion der Temperatur. Die Ionenströme sind auf ein gleichzeitig zugeführtes Edelgas bezogen, dessen Ionisierungsquerschnitt temperaturunabhängig ist.

5. Temperaturabhängigkeit des Propanspektrums aus den Rosenstock'schen Zerfallsfunktionen. Vergleich mit Messungen

Von ROSENSTOCK et al.¹ sind die Zerfallsfunktionen (Breakdown-Diagramme) $Z_M(E)$ für eine Reihe von Ionen aus Propan bei zwei verschiedenen Annahmen über die aktivierten Komplexe für die Bildung des Propylions berechnet worden (Abb. 4 a und 4 b).

Mit Hilfe von Gl. (9) und (21) unter Entnahme der $Z_M(E)$ aus den ROSENSTOCK'schen Diagrammen, sowie einer von diesen Autoren benutzten Verteilungsfunktion

$$P_{\text{el}}(E_{\text{el}}) = \begin{cases} \frac{1}{E_{\max}} & \text{für } E_{\text{el}} \leq E_{\max} = 20 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül} \\ & = 12,48 \text{ eV,} \\ 0 & \text{für } E_{\text{el}} > E_{\max} \end{cases}$$

wurde die Temperaturabhängigkeit des Propanspektrums berechnet.

Abb. 5 zeigt den Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten. Alle Kurven sind bei 200 °C

¹⁰ O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Z. Phys. Chem. 4, 264 [1955].

¹¹ H. EHRHARDT u. O. OSBERGHAUS, Z. Naturforsch. 13 a, 16 [1958].

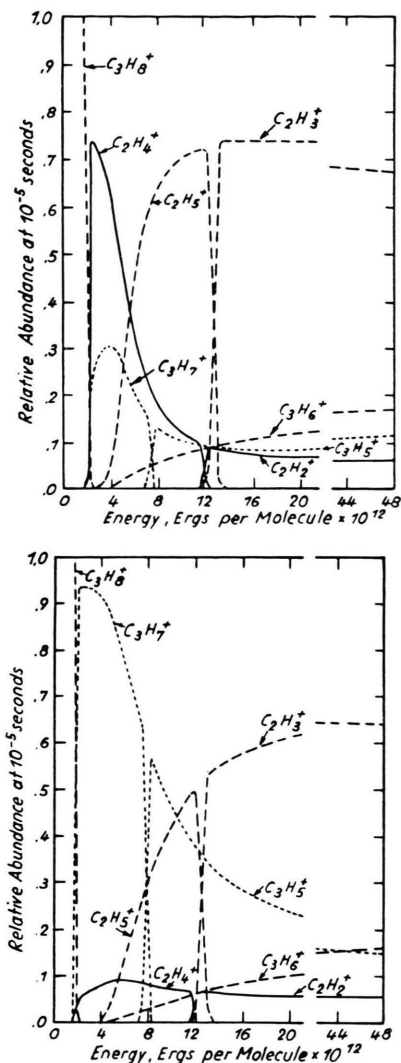


Abb. 4 a und b.
Zerfallsfunktionen von Propan nach ROSENSTOCK¹.

auf 100 normiert, erlauben also keinen Vergleich der absoluten Intensitäten (wie immer bezogen auf die Totalionisation), sondern nur der Änderungen mit der Temperatur.

Die Ionenintensitäten selbst sind von ROSENSTOCK et al. unter Vernachlässigung der thermischen Energie berechnet worden. Die berechneten sowie die experimentellen Werte sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Mit den von ROSENSTOCK gemachten Annahmen über die Energieübertragungsfunktion der Elektronen und die Frequenzfaktoren $\bar{\nu}_j$ läßt sich also das Massenspektrum des Propan recht gut wiedergeben. Allerdings zeigt Abb. 5, daß die errechnete Temperaturabhängigkeit des Spektrums mit der gemessenen

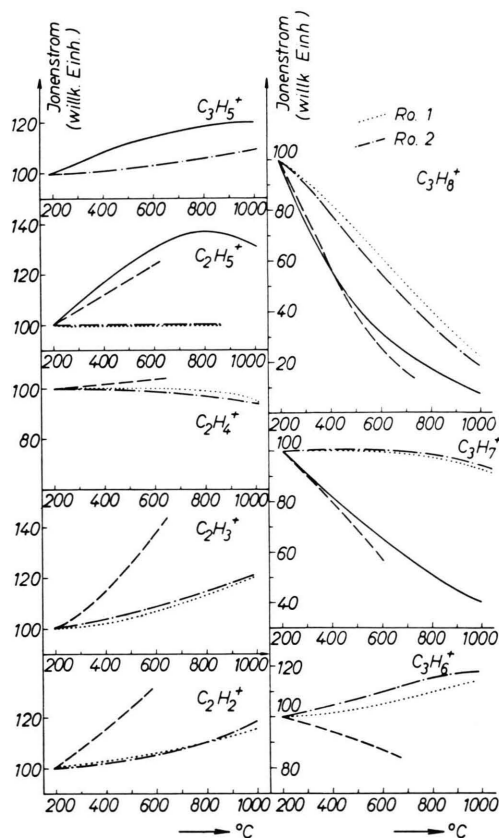


Abb. 5. Gemessene und errechnete Temperaturabhängigkeit einiger Ionen aus dem Massenspektrum des Propan. Ro 1 und Ro 2 haben als Berechnungsgrundlage die Zerfallsfunktionen der Abb. 4 a und 4 b. Die gestrichelten Kurven geben eigene Messungen wieder, die ausgezogenen Kurven sind der Arbeit¹⁰ entnommen.

nen wesentlich schlechter übereinstimmt. An dieser Stelle ist es noch nicht möglich zu entscheiden (siehe Kapitel 5 a), ob diese Abweichungen auf einer fehlerhaften Energieübertragungsfunktion oder auf falschen Frequenzfaktoren beruhen.

Bemerkenswert erscheint, daß die gemessene Temperaturabhängigkeit stets stärker ausgeprägt ist als die errechnete.

a) Die Gewinnung der Zerfallswahrscheinlichkeit $Z_{C_3H_8^+}(E)$ aus den Meßwerten bei Propan

Der in Abschnitt 2 beschriebene Weg zur Errechnung der Zerfallsfunktionen $Z(E)$ wurde auf den Zerfall des Molekülkations von Propan angewendet.

Die Lösung der Integralgleichung

$$I_{C_3H_8^+}(T) = \int_0^\infty Z_{C_3H_8^+}(E) P(E, T) dE \quad (22)$$

muß zwei Nebenbedingungen erfüllen:

1. Weil $Z_{C_3H_8^+}(E)$ eine Wahrscheinlichkeit darstellt, müssen die Funktionswerte zwischen 0 und 1 liegen.
2. $Z_{C_3H_8^+}(E)$ darf von 1 abweichende Werte nur oberhalb der kleinsten Aktivierungsenergie haben.

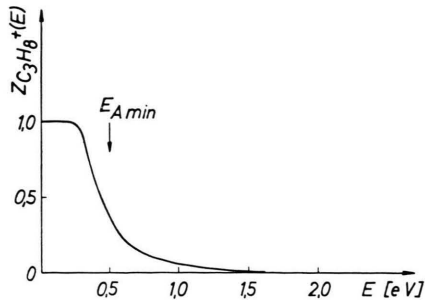


Abb. 6. Die aus den Meßergebnissen nach Gl. (22) errechnete Zerfallswahrscheinlichkeit des Propanions.

Das niedrigste Auftrittspotential aller im Propanpektrum vorkommenden Bruchstückionen hat das Ion $C_3H_7^+$ mit 11,7 eV. Aus der Differenz des Auftrittspotentials von $C_3H_7^+$ und des Ionisierungspotentials $C_3H_8^+$ (11,2 eV) folgt, daß das Molekülion mindestens 0,5 eV Anregungsenergie besitzen muß, bevor es zerfallen kann.

Die Auflösung der Gl. (22) ergibt aber eine Funktion $Z_{C_3H_8^+}(E)$ (Abb. 6), die schon bei $E = 0,26$ eV Werte kleiner als 1 annimmt, was bedeutet, daß $C_3H_8^+$ bereits bei dieser Anregungsenergie zerfallen würde. Dieser Widerspruch zu Bedingung 2 muß in der Wahl der Rechteckform der Funktion $P_{el}(E)$ begründet sein, denn nur diese Annahme ist in Gl. (22) enthalten und kann Anlaß zu einer physikalisch sinnlosen Lösung dieser Gleichung geben.

Zur Deutung der Meßergebnisse muß für $P_{el}(E)$ etwa die in Abb. 7 wiedergegebene Form angenommen werden. Nur auf diese Weise ist die verhältnismäßig starke Temperaturabhängigkeit der im Massenspektrum vorkommenden Massenlinien zu verstehen. Speziell gibt die Temperaturabhängigkeit der

Ionen $C_3H_8^+$, $C_3H_7^+$ und $C_3H_6^+$ Aufschluß über die Form von $P_{el}(E)$ bei kleinen, $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$ bei mittleren und $C_3H_5^+$, $C_2H_3^+$ und $C_2H_2^+$ bei großen Anregungsenergien, weil zur Bildung dieser Ionen kleine, mittelgroße bzw. große Aktivierungsenergien erforderlich sind.

Freilich würde sich mit einer neuen Verteilungsfunktion $P_{el}(E)$ auch das in Tab. 1 aufgeführte, von ROSENSTOCK errechnete Massenspektrum ändern. Um also wieder Übereinstimmung mit dem experimentell

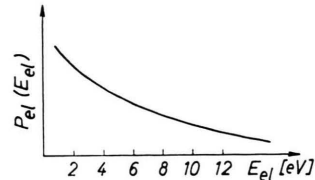


Abb. 7. Qualitativer Verlauf der Energieübertragungsfunktion bei Elektronenstoß, wie er zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Propanpektrums angenommen werden muß.

gewonnenen Massenspektrum zu bekommen, müssen mit $P_{el}(E)$ auch andere Frequenzfaktoren bzw. unter Umständen andere aktivierte Komplexe angenommen werden.

Zerfallsfunktionen anderer Ionen aus dem Propanpektrum wurden nicht ausgerechnet, weil keine neuen physikalischen Aussagen zu erwarten sind, solange über $P_{el}(E)$ noch recht willkürliche Annahmen gemacht werden müssen.

6. Diskussion der Temperaturabhängigkeit weiterer Massenspektren

Wenn auch eine quantitative Prüfung der STMS wegen der unbekannten Energieübertragungsfunktion $P_{el}(E)$ zur Zeit noch nicht möglich ist, so scheint doch diese Theorie in ihren Grundzügen richtig zu sein, und mit ihrer Hilfe lassen sich praktisch alle Gesetzmäßigkeiten in der Temperaturabhängigkeit der Massenspektren qualitativ einfach erklären. Wir geben im folgenden einige Beispiele.

	$C_3H_8^+$	$C_3H_7^+$	$C_3H_5^+$, + $C_3H_3^+$, + C_3H^+	$C_3H_6^+$, + $C_3H_4^+$, + $C_3H_2^+$	$C_2H_5^+$	$C_2H_4^+$	$C_2H_3^+$	$C_2H_2^+$
theor.	0,102	0,064	0,059	0,062	0,249	0,161	0,272	0,031
exp. 250°C	0,090	0,071	0,103	0,042	0,310	0,183	0,122	0,027

Tab. 1. Die Intensität einiger Massenlinien aus dem Propanpektrum, gemessen bei 250 °C, verglichen mit den von ROSENSTOCK et al.¹ errechneten Werten.

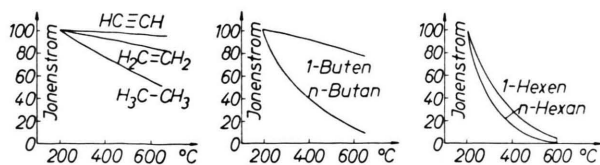


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Molekülonen a) Acetylen, Äthen und Äthan, b) 1-Buten und *n*-Butan, c) 1-Hexen und *n*-Hexan.

Substanz	E_{th} in eV bei 1000 °C
Azethylen	0,17
Äthen	0,44
Äthan	0,66
Propen	0,82
Propan	1,0
1-Buten	1,2
<i>n</i> -Butan	1,4
1-Hexen	2,0
<i>n</i> -Hexan	2,2

Tab. 2. Die mittlere thermische Energie (abzüglich der Nullpunktsenergie) einiger Kohlenwasserstoffe bei 1000 °C. Die Werte für 1-Buten bis *n*-Hexan sind aus Schwingungszahlen für Propen bzw. Propan extrapoliert.

1. Aus zahlreichen Messungen¹¹ ist bekannt, daß die Temperaturabhängigkeit von gesättigten Kohlenwasserstoffen größer ist als die von ungesättigten gleicher C-Zahl. Das zeigt Abb. 8 a, b und c für die Molekülonen von Acetylen, Äthen, Äthan bzw. 1-Buten, *n*-Butan bzw. 1-Hexen, *n*-Hexan. Bei Hexan bzw. Hexen ist der Unterschied nur noch geringfügig. Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit muß man die mittlere thermische Energie, die die Moleküle im Augenblick des Ionisationsprozesses haben, und die Aktivierungsenergie für den betreffenden Zerfallsprozeß in Betracht ziehen. Tab. 2 gibt die mittlere thermische Energie bei 1000 °C und Tab. 3 die wichtigsten Aktivierungsenergien für den Zerfall der in Abb. 8 aufgeführten Molekülonen an.

Für die einfachen Kohlenwasserstoffe bis Propan sind die Schwingungszahlen aller Schwingungsformen der betreffenden Moleküle in ihren Elektronengrundzuständen bekannt⁹, so daß die mittlere thermische Energie dieser Substanzen berechnet und die von 1-Buten, *n*-Butan, 1-Hexen und *n*-Hexan abgeschätzt werden konnte.

Tab. 2 zeigt relativ große Unterschiede im Betrag der thermisch aufgenommenen Energie bei kleinen

Prozeß Substanz	$M^+ \rightarrow B^+ + H$	$M^+ \rightarrow B^+ + H_2$	$M^+ \rightarrow B^+ + CH_3$	$M^+ \rightarrow B^+ + CH_4$	$B^+ \uparrow C_2H_3$ $M^+ \uparrow$	$B^+ \uparrow C_2H_4$ $M^+ \uparrow$	$M^+ \rightarrow B^+ + C_2H_6$	$M^+ \rightarrow B^+ + C_2H_6$	$M^+ \rightarrow B^+ + C_3H_7$	IP	
C_2H_2	6,4 $\pm 0,5$	$M^+ \rightarrow B^+ + 2H$ 12,2	—	—	—	—	—	—	—	11,42	F
C_2H_4	3,5 2,9	3,0 $\pm 0,2$ 2,1	—	—	—	—	—	—	—	10,56	F
C_2H_6	1,15	0,50	2,30	4,7 ± 1	—	—	—	—	—	11,65	F
1- C_4H_8	1,35 $\pm 0,1$ 1,8 $\pm 0,3$	1,3 $\pm 0,5$	1,98	2,1	3,6 $\pm 0,2$	2,63	3,9 $\pm 0,3$	—	—	9,72	F E
<i>n</i> - C_4H_{10}	1,3	1,6	0,1 0,05 $\pm 0,2$	0,2 0 $\pm 0,2$	—	—	1,3 0,7 $\pm 0,2$	0,7 0,7 $\pm 0,2$	5,7 ± 1	10,8 10,8 $\pm 0,1$	F E
1- C_6H_{12}	n. g.	n. g.	0,7 $\pm 0,1$	n. g.	—	0,4 $\pm 0,1$	1,7 $\pm 0,1$	1,9 $\pm 0,2$	3,1 $\pm 0,1$	9,59	F E
<i>n</i> - C_6H_{14}	0,4 $\pm 0,3$	n. g.	0,02 $\pm 0,5$	0,52 $\pm 0,3$	—	—	— 0,04	— 0,2	0,2	10,48	F

Tab. 3. Aktivierungsenergien und Ionisierungspotentiale einiger Massenlinien der einfachen Kohlenwasserstoffverbindungen. Abkürzungen der Tabelle: M^+ Molekülon, B^+ Bruchstückion, IP Ionisierungspotential, F Werte aus FIELD und FRANKLIN¹², E Eigene Messungen, n. g. nicht gemessen, — Prozeß nicht möglich, oder Prozeß kommt praktisch nicht vor.

Molekülen und kleine Unterschiede für größere Moleküle.

Die Aktivierungsenergien der Tab. 3 zeigen für die verschiedenen Moleküle mit jeweils 2 und 4 C-Atomen erhebliche Unterschiede, während sie bei Hexan bzw. Hexen nahezu gleich sind.

In die für die Ionenintensitäten maßgebliche Zerfallskonstante

$$k(E) = \bar{\nu} (1 - E_0/E)^{n-1}$$

geht entscheidend das Verhältnis $E_0/E = E_0/(E_{el} + E_{th})$ ein. Die Meßergebnisse sind mit dieser Aussage qualitativ in Übereinstimmung.

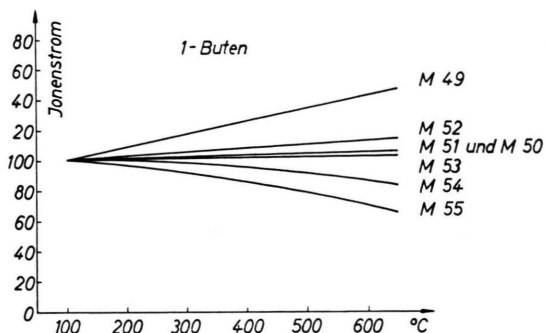


Abb. 9. Ionen aus 1-Buten, die durch sukzessive Abspaltung von H-Atomen entstanden sind.

2. Eine weitere Regelmäßigkeit in der Temperaturabhängigkeit der Massenspektren von Kohlenwasserstoffen zeigt sich, wenn man Ionen einer Substanz mit gleicher C-Zahl betrachtet. In Abb. 9 sind die Ionenströme auf den Massenzahlen 49 bis 55 von 1-Buten gegen die Temperatur aufgetragen und bei 100 °C auf 100 normiert. Man sieht daraus, daß im allgemeinen die Größe dI/dT um so positiver wird, je größer die Aktivierungsenergie für den Zerfallsprozeß ist (Tab. 4).

Masse	Ion	AP [eV]	R. H. [%]
55	$C_4H_7^+$	$11,5 \pm 0,3$	7,0
54	$C_4H_6^+$	$11,0 \pm 0,5$	0,7
53	$C_4H_5^+$	$14,3 \pm 0,5$	1,9
52	$C_4H_4^+$	$16,6 \pm 1$	0,4
51	$C_4H_3^+$	$18,0 \pm 1$	1,3
50	$C_4H_2^+$	n. g.	1,3
49	C_4H^+	n. g.	0,2

Tab. 4. Auftrittspotentiale (AP) und relative Häufigkeiten (R. H., in % der Totalionisation) der Ionen aus der C_4 -Gruppe von 1-Buten. n.g. nicht gemessen.

Die bei Vergleich von Abb. 9 und Tab. 4 erkennbaren Abweichungen von der Regel sind möglicherweise Meßfehler sowohl in der Temperaturabhängigkeit als auch in den Auftrittspotentialen, die wegen der teilweise kleinen relativen Häufigkeit im Spektrum (siehe Tab. 4) groß sein können.

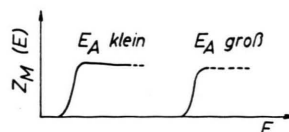


Abb. 10. Schematische Darstellung der Zerfallsfunktion $Z(E)$ für Ionen aus Prozessen mit kleiner und großer Aktivierungsenergie.

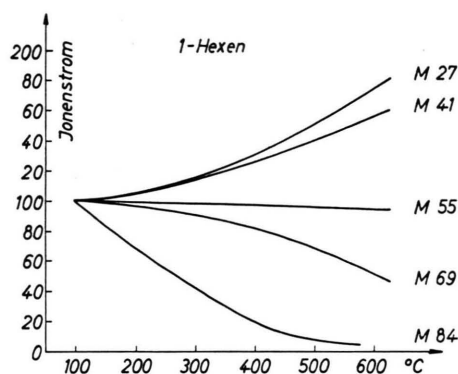


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Ionen 84, 69, 55, 41 und 27 aus 1-Hexen.

Masse	Ion	AP [eV]	R. H. [%]
84	Molekülion	9,59 (F)	5,4
69	$C_5H_9^+$	$10,3 \pm 0,15$ (E)	4,3
55	$C_4H_7^+$	$11,3 \pm 0,1$ (E)	10,4
41	$C_3H_5^+$	$12,7 \pm 0,1$ (E)	16,2
27	$C_2H_3^+$	$14,8 \pm 0,2$ (E)	6,8

Tab. 5. Auftrittspotentiale (AP) und relative Häufigkeiten (R. H., in % der Totalionisation bei 200 °C) einiger Ionen von 1-Hexen. F Messung aus FIELD und FRANKLIN¹², E eigene Messungen.

Daß die relative Intensität eines Bruchstückions mit großer Aktivierungsenergie mit zunehmender Temperatur ansteigen muß, sieht man wie folgt ein: Die Funktionen $Z_M(E)$ [Gl. (9)] nehmen erst für $E > E_A$ Werte größer als Null an, haben also prinzipiell die in Abb. 10 dargestellte Form. Weil die Funktionswerte von $P(E, T)$ (Abb. 4) mit steigender Temperatur für große E größer werden, muß auch die Ionenintensität ansteigen. Umgekehrt er-

¹² F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*, Academic Press Inc., Publishers, New York 1957.

klärt sich auch das Abnehmen der Ionenintensität im Massenspektrum mit steigender Temperatur für Bruchstückionen mit kleiner Aktivierungsenergie: Mit wachsendem T nimmt die Funktion $P(E, T)$ für kleine E ab und damit auch das Integral der Gl. (9). Ebenso lassen sich die häufig auftretenden Maxima in der Temperaturabhängigkeit verstehen.

Abb. 11 und Tab. 5 zeigen das Verhalten der Ionen aus dem Massenspektrum von 1-Hexen, die möglicherweise nur durch Spaltung einer C—C-Bindung entstanden sind. Die Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse ist ebenso aus den unterschiedlichen Aktivierungsenergien zu erklären, wie es mit der C_4 -Gruppe von 1-Buten geschehen ist.

Mass Spectrometric Studies of Ion-Molecule Reactions in Mixtures of Methane, Methanol, Water, Argon and Krypton with Iodine: Participation of Excited Ions and Atoms and some Radiation Chemical Considerations

By A. HENGLEIN** and G. A. MUCCINI

Radiation Research Laboratories, Mellon Institute, Pittsburgh, Pa.

(Z. Naturforsch. **15 a**, 584—593 [1960]; eingegangen am 15. März 1960)

The mass spectrum of an iodine-methane mixture contains secondary ions of the type CH_nI^+ ($n=0-4$) which are attributed to the ion-molecule reactions $CH_n^+ + I_2 \rightarrow CH_nI^+ + I$ and $CH_{n+1} + I_2 \rightarrow CH_nI^+ + HI$. CH_4I^+ appears at 10.7 volts, i. e. 1.3 volts above the ionization potential of iodine and 1.6 volts below that of methane. The form of the ionization efficiency curve of CH_4I^+ resembles that of the excitation curves of atoms. The precursor of CH_4I^+ is therefore assumed to be an excited iodine ion: $I_2^{*+} + CH_4 \rightarrow CH_4I^+ + I$. It is shown that this reaction probably is endothermic when induced by an iodine ion without excess energy. The excited iodine ion is also the precursor of CH_4OI^+ and H_2OI^+ in iodine mixtures of methanol and water respectively. I_3^+ has been observed in iodine vapor. It is formed by $I_2^+ + I_2 \rightarrow I_3^+ + I$ where the iodine ion is not excited. AI^+ appears at the excitation potential of the metastable argon atom (11.5 volts). The reaction $A(^3P_2) + I_2 \rightarrow AI^+ + I + e$ is therefore postulated. However, the reaction $A^+ + I_2 \rightarrow AI^+ + I$ also occurs at higher electron voltages as could be concluded from repeller field studies. KrI^+ does not appear at the excitation potential of the metastable state since the reaction $Kr(^3P_2) + I_2 \rightarrow KrI^+ + I + e$ seems to be slightly endothermic. The KrI^+ ion appears 0.6 volts below the ionization potential of krypton which indicates the participation of a highly excited state in its formation.

Iodine appears as an efficient positive ion scavenger since it is able to react with many molecular and fragment ions with cross sections of the order of 50 Å^2 . Simple calculations show that this action of iodine should be taken into consideration in radical scavenging experiments in radiation chemical studies.

Ion-molecule reactions in iodine-containing compounds have recently been reported by HAMILL and coworkers^{1, 2}. In the present work, reactions in gaseous mixtures of iodine with various substances have been investigated. Such systems are of interest since iodine has often been used as a radical scavenger in radiation chemical studies³⁻⁵. It will be shown that iodine is a good scavenger for many positive ions too. In addition, these iodine mixtures

revealed some new types of ion-molecule reactions. Since iodine was present in all these mixtures at a concentration of 50 mole percent reactions of the I_2^+ ion could be studied. Some of the reactions of this ion occur only if it is formed with excess energy. Furthermore, some evidence has been obtained in rare gas-iodine mixtures of the occurrence of reactions between excited krypton and argon atoms and iodine.

* This work was supported in part by the U.S. Atomic Energy Commission.

** New address: Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin-Wannsee.

¹ R. F. POTTIE and W. H. HAMILL, J. Phys. Chem. **63**, 877 [1959].

² R. F. POTTIE, R. BARKER and W. H. HAMILL, Radiation Research **10**, 664 [1959].

³ E. N. WEBER, P. F. FORSYTH and R. H. SCHULER, Radiation Research **3**, 68 [1955].

⁴ R. H. SCHULER, J. Phys. Chem. **62**, 37 [1958].

⁵ L. H. GEVANTMAN and R. R. WILLIAMS, J. Phys. Chem. **56**, 569 [1952].