

Über die Feldkondensation und Feldreaktion der Ameisensäure an einigen Metallen

Von JOCHEN BLOCK

Union Carbide European Research Associates s. a., Brüssel (Belgien),
95, rue Gatti de Gamond

(Z. Naturforschg. **18 a**, 952–960 [1963]; eingegangen am 7. Juni 1963)

Pt and Au show different behaviour from W, Mo and Ni during the field ionization of formic acid. This has been investigated by mass spectrometry. At rather low fields ($< 5 \times 10^7$ V/cm) and low pressures ($< 10^{-4}$ Torr) associates such as $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$, $\text{HCOOH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$, and $(\text{HCOOH})_2 \cdot \text{H}^+$ are emitted out of a condensed film of formic acid on Pt and Au. Higher fields yield mainly parent HCOOH^+ -ions.

W, Mo and—to a lesser extent—Ni undergo field corrosion by interaction with formic acid. Highly unstable signal intensities caused by surface roughness and the kind of ions formed from formic acid are indicative. HCOOH , by reaction with surface films of corrosion products, yields $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ -ions and practically no parent ions throughout the field region.

Abnormal signal shapes caused either by field condensation (Pt, Au) or by dielectric corrosion products (W, Mo) support these conclusions. Field condensation is supposed to be a rhythmic process.

In hohen elektrischen Feldern $> 10^7$ Volt/cm lassen sich Molekeln bis zum Abtrennen eines Elektrons polarisieren. Diese Feldionisation diente einerseits zum stark vergrößerten Abbilden von Metallspitzen (MÜLLER¹), andererseits zum Erzeugen von Ionen für massenspektrometrische Untersuchungen (INGHRAM und GOMER², MÜLLER³, SCHISSEL⁴, DRECHSLER⁵ und insbesondere BECKEY^{6–9}).

Die Feldionisation gewinnt als experimentelle Methode für das Studium von Oberflächenvorgängen zunehmende Bedeutung. Zunächst war die visuelle Beobachtung von Metallspitzen im Feldionenmikroskop für deren kristallographische Strukturfragen von Interesse. Die Möglichkeiten, mit dieser neuen Methode Adsorptionsvorgänge an Metallen zu studieren, wurden im weiteren mit Erfolg ausgenutzt und ergaben, verbunden mit Untersuchungen der Feldelektronenemission, erste interessante Einblicke in Elementarvorgänge der Adsorption mit ihrer Spezifität für verschiedene Kristallflächen. Der bereits versuchte, aber bisher von wenig Erfolg begleitete nächste Schritt ist das Studium einer katalytischen Oberflächenreaktion mit Hilfe der Feldioni-

sation: Die Metalloberfläche der Spitze ist Katalysator einer heterogenen Gasreaktion. Durch das äußere Feld werden Anteile der Reaktionspartner, Zwischen- oder Endprodukte ionisiert und beobachtbar. Dabei ist die direkte Analyse entstehender Ionen im Massenspektrometer die unmittelbarste Methode.

Bei dieser Zielsetzung erwacht die Frage nach den Veränderungen, die das extrem hohe elektrische Feld dem ursprünglichen System der Katalysatoroberfläche aufzwingt. Nach Maßstäben der Massenspektroskopie gilt die Feldionisation als energiearme Ionisationsmethode¹⁰. Im Vergleich zur Elektronenstoß- oder selbst zur Photoionisation sind Fragmentierungsvorgänge weit seltener. Für die heterogene Katalyse haben wir jedoch andere energetische Maßstäbe anzulegen und die durch Molekeln vom Feld aufgenommene Energie zu berücksichtigen. Diese Energie führt nicht allein zur Fragmentierung. Unter gewissen Bedingungen kann die im stark inhomogenen Feld wirkende Attraktion gasförmiger Dipole zur Kondensation auf der Metalloberfläche der Spitze führen und dadurch das System der Katalysatoroberfläche grundlegend verändern. Darüber hinaus

¹ E. W. MÜLLER, Z. Phys. **136**, 131 [1951].

² M. G. INGHRAM u. R. GOMER, Z. Naturforschg. **10 a**, 863 [1955]; J. Chem. Phys. **22**, 1279 [1954].

³ E. W. MÜLLER u. K. BAHADUR, Phys. Rev. **102**, 624 [1956].

⁴ P. SCHISSEL, Field Emission Sympos. McMinville, Sept. 1960; J. Appl. Phys. **33**, 2659 [1962].

⁵ M. DRECHSLER u. W. SCHMIDT, Vortrag auf der Physiker-tagung Bad Nauheim, April 1961; Dissertation W. SCHMIDT, Freie Universität Berlin 1962.

⁶ H. D. BECKEY, Naturwiss. **45**, 259 [1958]; Angew. Chem. **70**, 327 [1958].

⁷ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **15 a**, 822 [1960].

⁸ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **16 a**, 505 [1961].

⁹ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **17 a**, 1103 [1962].

¹⁰ H. D. BECKEY, Z. Analyt. Chem. **170**, 359 [1959].



erfolgt an manchen Spitzen eine chemische Reaktion mit dem Metall, die sich als Feldkorrosion auffassen läßt. Es ist Ziel dieser Arbeit, die Bedingungen und Erscheinungsformen derartiger Feldkondensationen und Feldreaktionen bei Raumtemperatur zu studieren.

Experimentelles

Die folgenden Beobachtungen wurden in einem einfach-fokussierenden Massenspektrometer INGHRAHScher Bauart* durchgeführt, das mit einer Feldionenquelle, einem elektrostatischen Linsensystem kurzer Brennweite und als Detektor mit einem Elektronenvervielfacher und einem Gleichstromverstärker ausgerüstet war. Spannungsversorgungen waren, wo erforderlich, auf $1/10\,000$ oder besser stabilisiert; das Gerät ließ sich auf $2 \cdot 10^{-9}$ Torr evakuieren. Einzelheiten der Konstruktion werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Die Feldionisation und Beobachtungen der Feldkondensation wurden im strömenden System durchgeführt. Aus einem Vorratsvolumen strömte das Gas durch ein Ventil (Granville Phillips Mod. 15330) in das abgeschirmte Ionisationsvolumen, von wo es teils ionisiert in den Analysator gelangte, teils durch 2 differentiell arbeitende Quecksilberpumpen (80 l/sec) entfernt wurde. Ein PIRANI-Manometer (L.K.B. Mod. 3294 B) zwischen Nadelventil und Ionisationsvolumen und einige Ionisationsmanometer nach BAYARD-ALPERT (Veeco Mod. RG 75-P) am Pumpweg gestatteten die Druckmessung und -Interpolation auf das Ionisationsvolumen.

Die Metallspitzen wurden nach Methoden der Literatur¹¹ hergestellt und in einigen Fällen zur Ermittlung der Orientierung und zur Bestimmung des Krümmungsradius im separaten Feldelektronenmikroskop untersucht.

Die Ursachen der Feldkondensation

Die potentielle Energie V_F einer Molekel wird, wie in der Literatur^{11, 12} beschrieben, mit Beziehung auf ein elektrisches Feld F entsprechend der Gleichung

$$-V_F = \mu F + \frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (1)$$

durch das vorhandene Dipolmoment μ und die Polarisierbarkeit α bestimmt. Im inhomogenen elektrischen Feld erfährt eine Molekel eine treibende Kraft zu höheren Feldstärken. Dieser Kraft wirkt die Wärmebewegung entgegen. Der Gleichgewichtspartialdruck p_F im elektrischen Feld ist mit dem Partialdruck p_0 im feldfreien Raum durch die BOLTZMANNsche Beziehung

$$p_F = p_0 \exp(-V_F/kT) \quad (2)$$

verknüpft. Der Zuwachs an potentieller Energie entspricht einem beachtlichen Anstieg der Gleichgewichtsdrucke im Feld. Dieser Druckanstieg kann den Sättigungspartialdruck der Flüssigkeit überschreiten und zur Kondensation führen.

Wir vergegenwärtigen uns diese Verhältnisse in einem Modell: Eine Metallspitze mit dem Krümmungsradius $r_0 = 1000 \text{ \AA}$ erhält gegenüber einer wenige Millimeter entfernten Gegenelektrode ein Potential von $U_0 = +5 \text{ kV}$. An der Spitzenoberfläche entsteht eine Feldstärke $F = 10^8 \text{ Volt/cm}$, sofern ein Formfaktor von 5 für Abweichungen der Spitzenoberfläche von der Kugelgestalt Rechnung trägt ($F = \frac{1}{5} U_0/r_0$). Der Potentialverlauf U_r als Funktion des Abstandes r vom Spitzenmittelpunkt einer als Halbkugel gedachten Spitze ist

$$U_r = U_0 \frac{r_0/r - r_0/R}{1 - r_0/R}, \quad (3)$$

wobei R (= einige mm) den Abstand zur Gegenelektrode darstellt. In Abb. 1 a ist — für das Vakuum ausgezogene Kurve — U_r als Funktion des Abstandes $(r - r_0)$ von der Spitzenoberfläche dargestellt. Die jeweilige Feldstärke F_r ist entsprechend in Abb. 1 b gegenübergestellt.

Führen wir unserem System jetzt ein Dipolgas, z. B. HCOOH mit dem Partialdruck $p_0 = 10^{-5}$ Torr zu, so steigt der Partialdruck p_F im Feld entsprechend der Beziehung (1) stark an. Zahlenwerte sind in Abb. 1 c (ausgezogene Kurve) eingetragen. Der Sättigungsdruck der Ameisensäure — im feldfreien Raum bei 298°K 32 Torr — würde in einem Abstand 65 \AA vor der Spitze erreicht. Bei der Berechnung dieser Werte wurden das Dipolmoment $\mu = 1,35$ Debye der Literatur¹³ und die Polarisierbarkeit der Ameisensäure $\alpha \approx 26 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ einer Abschätzung nach dem Molekularmodell¹⁴ entnommen.

Aus zwei Gründen sind diese Abschätzungen sehr unsicher. Die Dielektrizitätskonstante K der Ameisensäure verändert den Potential- und Feldverlauf und wirkt auf eine Zunahme des Kondensats hin. Für einen minimalen Feldwert von $K \approx 2$ sind diese Einflüsse durch die gestrichelten Kurven der Abb. 1 gekennzeichnet. Der rechnerische Wert von 130 \AA für die Dicke der Kondenssschicht kann aber auch deshalb nur der Größenordnung nach richtig sein,

* Den Herren A. DEWAELEHEYS, E. DIESBECQ, P. L. MOENTACK und L. TREMOUROUX verdankt der Verfasser den Aufbau des Gerätes.

¹¹ E. W. MÜLLER, Adv. Electronics, Vol. XIII, 83 [1960].

¹² R. GOMER, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1961, S. 70 f.

¹³ G. ERLANDSSON u. H. SELÉN, Ark. Fys. 14, 61 [1958].

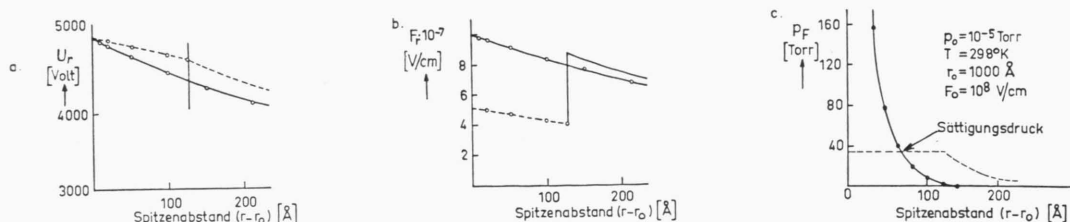


Abb. 1. Der Verlauf des elektrischen Potentials U_r , der elektrischen Feldstärke F_r und des Gleichgewichtspartialdruckes p_F der HCOOH als Funktion vom Abstand einer Spitze mit $r_0=1000$ Å und $F_0=10^8$ V/cm. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf das Vakuum, die gestrichelten auf ein dielektrisches Kondensat mit $K=2$.

weil Feldeinflüsse auf den Sättigungsdruck, die von GOMER¹⁵ erwartet werden, unberücksichtigt bleiben.

Im hohen elektrischen Feld treten Feldionisation und Feldkondensation in Konkurrenz. Die Ionisation wird in komplexer Weise durch die Ionisierungsenergie und -wahrscheinlichkeit der Molekel bestimmt¹² und besitzt die steilere Feldabhängigkeit. Daher muß erwartet werden, daß die Feldkondensation nur in den Sonderfällen wirklich beobachtet werden kann, in denen Molekeln hohe potentielle Feldenergien aufnehmen, ohne bereits ionisiert zu werden. Faktoren, die die Feldkondensation begünstigen, sind

1. ein hohes permanentes oder induziertes Dipolmoment,
2. ein geringer Sättigungsdampfdruck,
3. eine hohe Ionisierungsenergie.

Eine Substanz, die diese Bedingungen erfüllt, ist die Ameisensäure.

Experimentelle Ergebnisse

a) Stabilität der Signale

Massensignale einer Feldionisationsquelle sind durch starke Schwankungen und durch mangelhafte Reproduzierbarkeit der Intensitäten gekennzeichnet. Auch wenn sich über kürzere Zeitabstände Ionenströme bis auf 3% reproduzieren lassen, bleiben Änderungen der Ionen-Intensitäten häufig außerhalb experimenteller Kontrolle. Bei hoch stabilisierten Spannungsversorgungen der Elektrodenysteme scheiden sekundäre Einflüsse etwa durch Änderungen der Fokussierungsbedingungen oder der Spitzenspannung als Ursache der beobachtbaren Schwankungen aus. Darauf hat bereits BECKEY¹⁶ hingewiesen.

Es sind vielmehr die Oberflächenvorgänge selbst, die durch zahlreiche stark von der Feldstärke abhängende Elementarschritte Schwankungen erzeugen: Reaktion mit dem Spitzenmaterial im Feld, Rekristallisation der Oberfläche mit der Ausbildung lokal überhöhter Feldstärken und Änderungen der Feldstärke durch Adsorption sind nur einige der denkbaren Vorgänge. Experimentell wird beobachtet, daß bei der Anwesenheit polarer Gase die chemische Resistenz der Spitzenoberfläche und nicht die Gitterenergie des Metallkristalls die bedeutsame Forderung für stabile Massensignale darstellt. Bevor Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit auftreten, lassen Platin und Gold extremere Ionisationsbedingungen zu als Wolfram, Molybdän oder Nickel. Auch aus der Art der entstehenden Ionen muß grundsätzlich auf sehr unterschiedliches Verhalten der chemisch edlen und unedlen Metalle bei der Feldionisation geschlossen werden. Wir wollen daher diese beiden Gruppen von Metallen getrennt behandeln.

Die Feldkondensation selbst ist Ursache von Schwankungen, die sowohl auf die Intensität als auch auf die Lage der Massensignale Einfluß nehmen können. Das geht bereits aus der starken Feldabhängigkeit gewisser Massensignale hervor.

b) Platin und Gold

Beide Metalle verhielten sich hinsichtlich der Feldionisation der Ameisensäure vergleichbar, besaßen höhere Lebenszeiten und lieferten vergleichbare Produkte. Ameisensäure wird hauptsächlich zum Mutterion HCOOH^+ ionisiert. Diese Aussage gilt nicht bei relativ niederen Feldstärken beginnender Feldionisation. Abb. 2 zeigt die Feldabhängigkeit einiger Signale am Gold, die auch für Platin symptomatisch ist. Relative Intensitäten der Ionenströme sind ge-

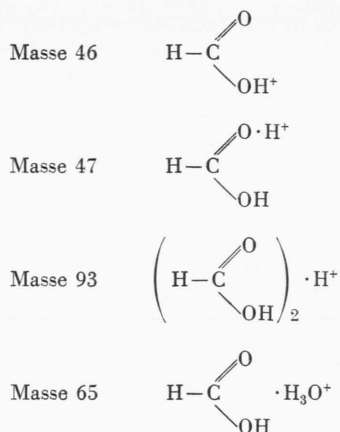
¹⁴ V. SCHOMAKER u. J. M. O'GORMAN, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2638 [1947].

¹⁵ R. GOMER¹², S. 80 ff.

¹⁶ H. D. BECKEY, Z. Instrumentenk. **68**, 302 [1960].

gen das Potential U_0 der Spitze, das der Feldstärke F proportional ist, aufgetragen. Die Massen 47, 93 und 65 treten bei Feldstärken auf, die zur Ionisation der Masse 46 noch nicht ausreichen. Dort, wo bei steigender Feldstärke die Ionisation des Mutterions einsetzt, haben die übrigen Signale ihr Maximum. Die Feldabhängigkeit der Spektren muß so verstanden werden, daß die Ausbildung der Ionen der Masse 46 mit derjenigen der Massen 47, 93 und 65 bei einer gewissen Feldstärke in Konkurrenz tritt und letztere unterdrückt. Beim 1,5-fachen Wert der Einsatzfeldstärke besitzt das Mutterion mehr als 90% der gesamten Ionenintensität, jedoch sind Anteile der Masse 47 auch dort deutlich höher als nach natürlichen Isotopenbeiträgen (1,19%) zu erwarten.

Durch Untersuchungen deuterierter Ameisensäure sowie durch die genaue Kenntnis der Massenskala (Magnetfeldmessungen durch kernmagnetische Resonanz) erhalten die aufgefundenen Massen folgende Zuordnung:



Die Bestimmung absoluter Feldstärken an der Spitzenoberfläche ist problematisch. Aus dem Vergleich eines im FEM bestimmten Spitzenradius (450 Å) und der Einsatzspannung muß geschlossen werden, daß Ameisensäure bereits unter $5 \cdot 10^7$ V/cm zu ionisieren beginnt.

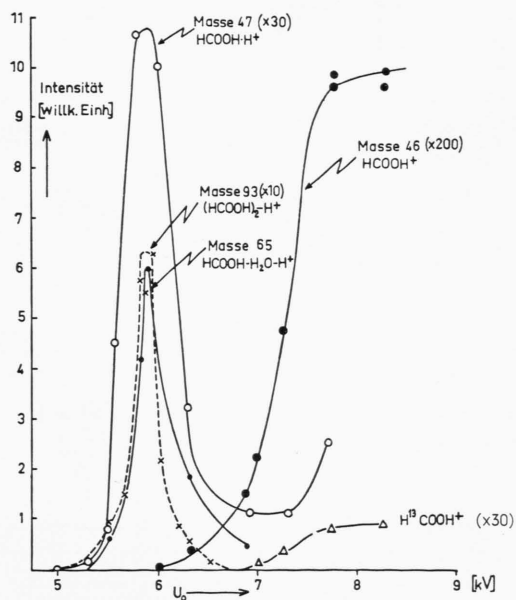


Abb. 2. Die Feldabhängigkeit der Assoziatensignale $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ (47), $(\text{HCOOH})_2 \text{H}^+$ (93), $\text{HCOOH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ (65) und des Mutterions HCOOH^+ an einer Goldspitze. Die Intensitäten sind 300-fach überhöht für die Masse 65, 20-fach überhöht für die Masse 93 und 6,6-fach überhöht für die Masse 47 gegen das Spitzenpotential aufgetragen.

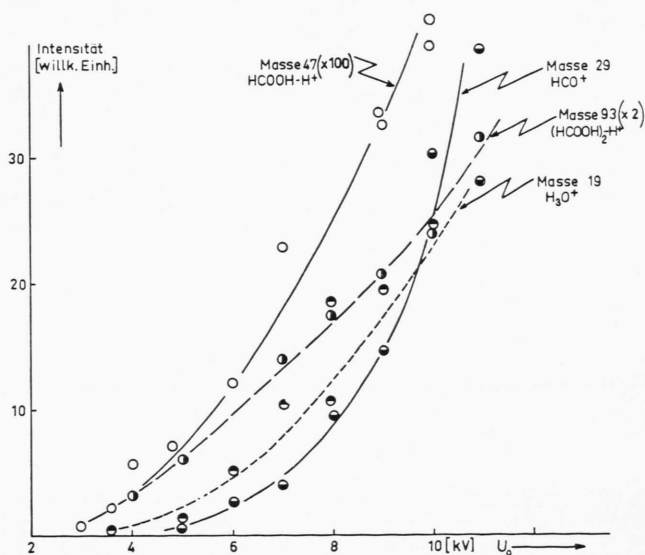


Abb. 3. Feldabhängigkeit einiger Massensignale am Wolfram. Die Massen 29 und 19 sind mit 100-facher, die Masse 93 mit 50-facher Intensität überhöht gegen das Potential U_0 der Spitze aufgetragen.

c) Wolfram, Molybdän und Nickel

Die geringere Stabilität dieser Metallspitzen ist verbunden mit einer von Gold und Platin stark abweichenden Struktur der Spektren. Die am Wolfram aufzufindende Feldabhängigkeit einiger Massensignale (vgl. Abb. 3) zeigt das Mutterion überhaupt nicht. Mit steigender Feldstärke treten die Signale der Massen 47, 93, 29 und 19 zunehmend auf. Dabei sind die Massen 29 und 19 Fragmente (HCO^+ und H_3O^+). Erst bei sehr hohen Feldstärken lassen sich gelegentlich Spuren der Masse 46 auffinden, die in Abb. 3 nicht eingezeichnet wurden, da ihre Intensitäten (stets unter 3%) starken Schwankungen unterlagen. Auch Masse 65 wurde beobachtet, doch ist ihre Feldabhängigkeit nicht sicher bekannt.

Molybdän verhält sich dem Wolfram am ähnlichsten. Auch hier ist das $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ -Ion weit überwiegend. Die Masse 46 wird nur in Spuren aufgefunden. Noch stärker als am Wolfram sind bei den zwei mit Molybdänspitzen vorgenommenen Experimenten Intensitätsverminderungen durch Oberflächenprozesse am Spitzenmaterial ausgeprägt. Abb. 4 gibt die an einem Beispiel beobachtete zeitliche Änderung der Intensität der Masse 47 wieder. Bei konstant gehaltener Spannung U_0 ist hier die Intensität nach 30 Minuten auf 10% der Anfangsintensität abgesunken.

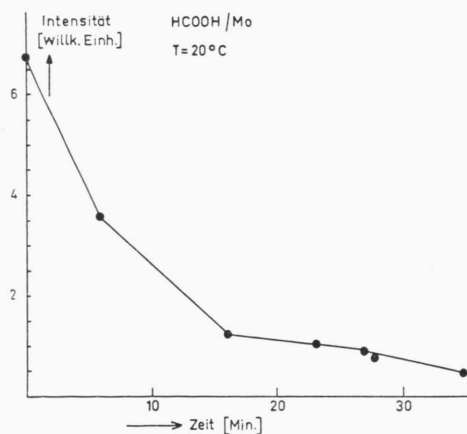


Abb. 4. Die Intensität der Masse 47 bei konstantem Potential U_0 einer Molybdänspitze als Funktion der Zeit.

W- und Mo-Spitzen lassen sich direkt im Massenspektrometer regenerieren, wenn die auf 1000° bis 1200°C aufgeheizte Spitze für einige Sekunden mit einigen Torr Sauerstoff oxydiert und das Oxyd anschließend verdampft wird.

Nickel ergab nicht so eindeutige Ergebnisse hinsichtlich des Verhältnisses der Massen 47 zu 46. Hier trat vielmehr ein zeitlicher Verlauf dergestalt auf, daß der zu Beginn des Versuchs mit Ameisensäure hohe Anteil (50%) der Masse 46 zugunsten der Masse 47 abnahm. Wenn auch nicht so vollständig, so treten doch auch am Nickel wie am Wolfram und Molybdän Oberflächenprozesse auf, die bei Ionisation zum Protoneinfang des Mutterions führen und die Masse 47 bilden.

d) Signalformen

Im einfach fokussierenden Massenspektrometer wird die Signalform im Feldionenmassenspektrum nicht immer allein durch das ionenoptische Auflösungsvermögen bestimmt. Die Präionisation² in spitzenfernen Bereichen, der monomolekulare Zerfall⁸ von Ionen unter Bildung metastabiler Zerfallsprodukte und Streuprozesse⁴ von Ionen mit Molekeln sind als Ursachen für breite Signalformen erkannt worden. Anomale Signalformen, die sich im Spektrum der Ameisensäure beobachten lassen, haben offenbar andere Ursachen.

An Platin und Gold lassen sich in einem schmalen Feldbereich gerade oberhalb beginnender Feldionisation sehr breite und stark schwankende Signale der Masse 47 nachweisen. Die Abbildungen 5 a und 5 b geben Beispiele für diese Signale, die stets oberhalb Masse 47 scharf begrenzt zu niederen Massen hin stark schwankende Signalausläufer zeigen. Die scharfe Begrenzung bei 46,4 M. E. (Abb. 5 b) wird nicht immer gefunden. Bei wenig höheren Feldstärken, schon bevor Intensitäten der Masse 47 Maximalwerte, vgl. Abb. 2, durchschreiten, erhalten die Massensignale scharfe Strukturen, so wie es in Abb. 5 c für den doppelten Wert der Einsatzfeldstärke abgebildet ist.

Die Struktur dieser Signale läßt sich durch Abb. 1 erklären. An der Oberfläche eines Kondensats entstehen Ionen mit einer von U_0 verschiedenen potentiellen Energie. Die geringere Energie macht sich im Massenspektrum eines einfach fokussierenden Massenspektrometers als anscheinend geringere Masse bemerkbar. Einzelheiten des Kondensationsvorganges und dessen Ursachen für die Signalverbreiterung werden anschließend besprochen.

Anomale Signalformen am Wolfram und Molybdän sind über die an Platin und Gold beobachteten Bedingungen hinaus häufig auch bei höheren Feldstärken sichtbar und anders zu begründen. Die in

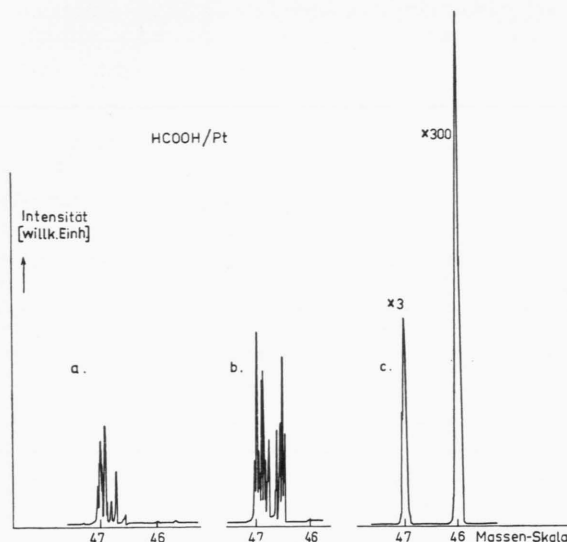


Abb. 5. Signalformen der Feldionisation von HCOOH am Platin: a und b im schmalen Feldbereich beginnender Ionisation, c beim zweifachen Wert der Einsatzfeldstärke.

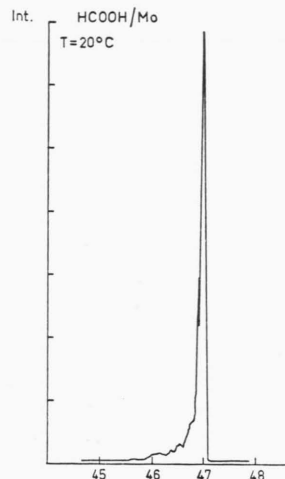


Abb. 6. Beispiel für die Signalform des $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ -Ions an einer Molybdänspitze.

Abb. 6 für Mo dargestellte Signalform tritt, von sehr hohen Feldstärken abgesehen, im ganzen Meßbereich auf, sobald sie sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen nach einer Inkubationszeit ausgebildet hat. INGRAM und GOMER² hatten eine derartige Signalform des Mutterions vom Methanol nur bei höheren Feldstärken gefunden und einer Präionisation zugeschrieben. Im vorliegenden Fall liegt eine andere Deutung näher: Durch die Reaktion der Ameisensäure mit dem Spitzenmaterial verwandelt sich ein Teil der Spitze in ein Dielektrikum. Die dem Gas zugängliche Oberfläche der Spitze ist dann keine Äquipotentialfläche mehr und erzeugt eine energetische Streuung emittierter Ionen.

e) Fragmente

Mit steigender Feldstärke nimmt wegen der von der Molekel aufgenommenen Feldenergie die Anzahl und Intensität der Fragmente zu. Es treten Zerfallsprozesse auf, die zu stabilen wie auch metastabilen Produkten führen. Die verschiedenen Metalle unterscheiden sich dabei nur insofern, als auch bei den Zerfallsprodukten Platin und Gold geringere Neigung zum Protoneinfang bieten. So erscheinen hier CO^+ (neben HCO^+) und H_2O^+ (neben H_3O^+), während an den übrigen untersuchten Metallen die zuvor eingeklammerten Spezies stark überwiegen. Über die Fragmentierung und die Zerfallsreaktion der

Ameisensäure bei höherer Temperatur wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

f) Druckabhängigkeit

Die Intensitäten der Monomeren, Masse 46 (am Pt und Au) und Masse 47 (am W und Mo), sind im untersuchten Bereich proportional zum eingestellten Gasdruck. Die Dimeren dagegen sind vom Druck stärker als nach der ersten Ordnung abhängig, so wie es in Abb. 7 am Beispiel des Wolframs demonstriert wird. Folglich sind quantitative Werte der Intensitätsverhältnisse auch noch eine Druckfunktion, wie auch beispielsweise die Lage der Maxima in Abb. 2. In Abb. 7 ist auffälligerweise die Masse 48 wesentlich höher, als dem natürlichen Isotopenanteil zukommt. Eine Anlagerung von H_2^+ als Dehydrierungsprodukt der Ameisensäure erscheint möglich.

Bei sehr hohen Drucken ($>10^{-6}$ Torr im Analysator) treten Stoßprozesse der Gasphasen auf, die das Massenspektrum wiederum verändern und bekanntlich ebenfalls Ursache für Signalverbreiterung sein können. Die unter diesen Bedingungen erhältlichen Spezies sind von einem am Nickel aufgenommenen Spektrum in Tab. 1 nach Intensitäten geordnet aufgeführt. Bei der Zuordnung stellen m^* metastabile Massen dar, die aufgeführten Zahlenwerte kennzeichnen den Zerfallsprozeß, p steht für das Mutterion. Intensitäten unter 0,2% des Hauptsignals wurden nicht aufgenommen.

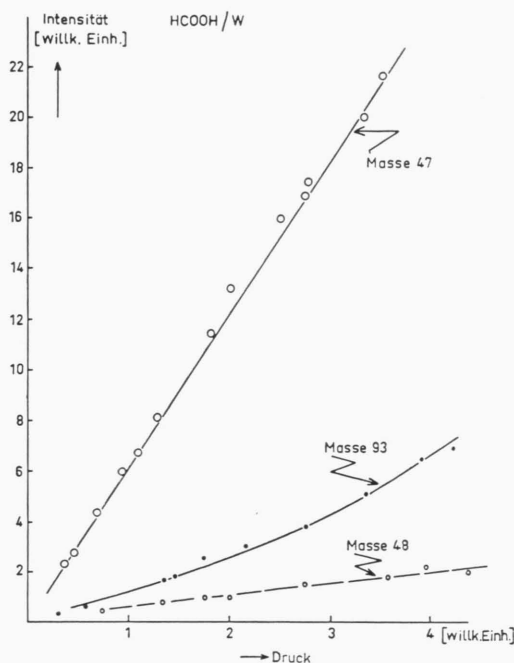


Abb. 7. Die Druckabhängigkeit der Intensitäten der Massen 47, 93 und 48 am Wolfram.

Masse	Intensität	Zuordnung
46	100	HCOOH^+
47	100	$\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$
92	50	$(\text{HCOOH})_2^+$
93	28,6	$(\text{HCOOH})_2 \cdot \text{H}^+$
65	19	$(\text{HCOOH}) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$
23,05	7,6	$m^* 92 \rightarrow 46$
19	4,0	H_3O^+
18,3	3,8	$m^* 46 \rightarrow 29$
37	1,8	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$
32,6	1,6	$m^* 65 \rightarrow 46$
17,89 (18)	1,4	$m^* 47 \rightarrow 29 (\text{H}_2\text{O}^+)$
138	1,29	$(\text{HCOOH})_3^+$
30	0,71	HCHO^+
75	0,28	$\text{HCOOH} \cdot \text{OCH}^+ (= 2p+1 - \text{H}_2\text{O})$
110	0,28	$(\text{HCOOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tab. 1. Massen im HCOOH -Spektrum (am Ni) bei höheren Drucken.

Diskussion

Bei der Feldionisation der Ameisensäure überlagern sich verschiedenartige Elementarreaktionen, nämlich die Feldkondensation, die Feldreaktion mit dem Spitzenmaterial und die Fragmentierung, die alle stark von der Feldstärke abhängig sind. Da sich die Feldstärken mit den Spitzenradien oder Oberflächenstrukturen örtlich und zeitlich ändern, resultieren häufig starke Intensitätsschwankungen der

Signale. Irreversible Intensitätsverminderungen sind bei Metallen, die schon unter feldfreien Bedingungen von der Ameisensäure angegriffen werden, am ehesten festzustellen.

Bei den im Spektrum der Ameisensäure auftretenden Massen fällt das $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ -Ion (Masse 47) besonders auf. Es ist an Gold und Platin (Abb. 2) bei kleinen Feldstärken und an Wolfram und Molybdän (Abb. 3) im ganzen Feldstärkebereich Hauptprodukt der Ionisation. Das ist nicht verwunderlich, wenn in Analogie zu LIBBY¹⁷ die Elektronenstruktur dieses Ions mit derjenigen des HCOOH^+ -Ions verglichen wird. Das Ion $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ besitzt eine gesättigte Elektronenschale, während HCOOH^+ als Radikalion weit reaktiver ist und sich nach Regeln chemischer Bindungslehre absättigen sollte.

Das Auftreten des $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ -Ions muß auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

1. Es kann als elektrolytisches Dissoziationsprodukt im kondensierten Film an einer Metallspitze vorgebildet sein. Ein solcher Mechanismus würde ein Verhalten verlangen, wie es in Abb. 2 gefunden wurde. $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ -Ionen können nur in Feldstärkebereichen auftreten, in denen sich, bevor vollständige Ionisation einsetzt, eine kondensierte Phase ausbildet. Die hier vorliegende Analogie zum Verhalten des Wassers⁷ läßt, wie dort mit Bezug auf Arbeiten von ONSAGER¹⁸ erörtert, auch bei der Ameisensäure eine im Feld erhöhte Eigendissoziation erwarten. Auch die Assoziat $(\text{HCOOH})_2 \cdot \text{H}^+$ und $\text{HCOOH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ entsprächen diesem Bild. Dabei bestehen Hinweise, daß sich das assoziierte Wassermolekül der Masse 65 ($\text{HCOOH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$) durch einen Dissoziationsprozeß an der Spitze bildete. Dieses Assoziat wäre auch als protonisierte Ortho-Ameisensäure aufzufassen.

2. An Wolfram und Molybdän kann das Auftreten der Masse 47 durch Feldkondensation allein nicht erklärt werden. Es muß vielmehr geschlossen werden, daß auch eine aus der Gasphase an der Spitzenoberfläche auftretende Ameisensäuremolekel als $\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ -Ion ionisiert werden kann. Das ist möglich, wenn sich die Oberfläche dieser Metalle unter den Bedingungen der Feldionisation vollständig mit einem Reaktionsprodukt überzieht, das Wasserstoff enthält. Die Möglichkeit, Formiate oder Hydroxyde an der Oberfläche vorzufinden, erklärte diesen Reaktionsverlauf ebenso, wie die Annahme einer noch

¹⁷ W. F. LIBBY, J. Chem. Phys. **35**, 1714 [1961].

¹⁸ L. ONSAGER, J. Chem. Phys. **2**, 599 [1934].

gesättigten Adsorptionsschicht bei relativ hohen Feldstärken. Die beobachtbaren Änderungen der Spitzenstruktur und die auf ein Dielektrikum hinweisenden Signalformen zeugen für den ersten Mechanismus, verbunden mit einem Korrosionsvorgang im Feld.

Nickel stellt in gewisser Weise einen Übergang zwischen dem Verhalten des Wolframs oder Molybdäns und demjenigen des Golds oder Platins dar. Das Auftreten der Massen 46 und 47 nebeneinander wird dann mit freien und durch Reaktionsprodukte abgedeckten Oberflächenanteilen zusammenhängen.

Es ist vergeblich versucht worden, bei Raumtemperatur Produkte dieser Oberflächenreaktion direkt nachzuweisen. Auch die Suche nach negativen Ionen war vergeblich.

Das unterschiedliche Verhalten von Gold und Platin einerseits, Wolfram und Molybdän andererseits und die Zwischenstellung des Nickels stehen mit Angaben der Literatur¹⁹ in Einklang. Die Bildungswärme der Formiate nimmt demnach in der Reihenfolge Au, Pt, Ni, W zu. Am Wolfram wurde feldelektronenmikroskopisch eine Korrosion durch Ameisensäure beobachtet²⁰. Von Nickelkatalysatoren ist bekannt²¹, daß sie während des katalytischen Ameisensäurezerfalls „aufblühen“. Auch an Silber war unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes beim Zerfall der Ameisensäure ein Aufbrechen der Oberfläche beobachtet worden²².

Es ist grundsätzlich nicht möglich, quantitative thermodynamische Werte, z. B. der Bildungswärmen von Formiaten oder Hydroxyden, auf die Verhältnisse im Feld zu übertragen. Bei 10^8 V/cm vermögen potentielle Feldenergien durch ihre Einwirkung auf permanente und induzierte Dipole thermodynamische Gleichgewichtswerte grundlegend zu verschieben. Dennoch kann erwartet werden, daß der im feldfreien Zustand vorhandene Gang in den Bildungswärmen gleichartiger Strukturen erhalten bleibt, sofern sich Dipolmomente und Polarisierbarkeiten nicht zu stark unterscheiden. Dann wäre die unterschiedliche Bildungswärme der Formiate eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Metalle bei der Feldionisation der Ameisensäure.

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß sich bei einigen Testversuchen über die Feldionisation

des Wassers ein ähnlicher Gang für die Häufigkeit des Protoneinfangs auffinden ließ: Am Platin überwiegt die Masse 18, am Wolfram die Masse 19. Unklarheiten über die Massenzuordnung im Spektrum des Wassers, die einst in der Literatur² auftraten, werden durch diese Aussage nicht berührt.

Assoziat im Spektrum des Golds und Platins werden durch eine Feldkondensation erklärt. Begründende Signalformen und Feldabhängigkeiten der Assoziat sind an Wolfram und Molybdän durch den andersartigen Ionisationsvorgang verdeckt.

Es soll hier erörtert werden, warum die in Abb. 5 gezeigten starken Signalausläufer auftreten. Erfolgt die Ionisation an der Oberfläche eines Kondensats, so erhalten die Ionen die potentielle Energie der Kondensatoberfläche. Das Signal muß, entsprechend Abb. 1 a, als Ganzes zu niederen Massen verschoben werden, wenn man bedenkt, daß die Massenskala eigentlich Masse \times Energie der Ionen darstellt. Statt der Drift des Signals messen wir eine Verbreiterung.

Innerhalb einer kondensierten Phase entstehende Ionen erscheinen ebenfalls mit der potentiellen Energie der Kondensatoberfläche, wenn man Gleichgewichtseinstellung durch Stoß innerhalb der kondensierten Phase voraussetzt. Die Signalausläufer müssen also so verstanden werden, daß sich die Kondensatoberfläche selbst während eines Signaldurchgangs auf verschiedenartige Potentialwerte einstellt, die gemessen werden. Das Ausbilden der Kondensatschicht muß pulsierend erfolgen.

Eine derart rhythmische Kondensation wird nach folgenden Überlegungen verständlich. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit D ist in erster Näherung in ihrer Feldabhängigkeit eine Stufenfunktion¹²:

$$D \cong \exp\{-6,8 \cdot 10^7 (I^{3/2}/F)(1 - 7,6 Z^{1/2} F^{1/2} \cdot 10^{-4}/I)^{1/2}\},$$

(Z = effektive Kernladung). D steigt beim Überschreiten einer kritischen Feldstärke F sprunghaft an. Mit steigender Ionisierungsenergie I einer Molekel wird die Stufe zu höheren Feldstärken verschoben. Unterhalb der kritischen Feldstärke wird Ameisensäure an der Metallspitze kondensiert. Dabei ist der minimale Ionisationsabstand [$= d \cong (I - \Phi)/F$], bis zu dem eine Kondensationsschicht normalerweise wachsen kann, ohne Belang (Φ ist das Austrittspotential des Metalls). Innerhalb der kondensierten

¹⁹ J. FAHRENFORT, L. L. VAN REIJEN u. W. M. H. SACTLER, Z. Elektrochem. **64**, 216 [1960].

²⁰ W. J. M. ROOTSAERT u. W. M. H. SACTLER, Z. phys. Chem., N.F. **26**, 16 [1960].

²¹ G.-M. SCHWAB u. E. SCHWAB-AGALLIDIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 1228 [1943].

²² J. BLOCK u. H. KRAL, Z. phys. Chem., N.F. **24**, 66 [1960].

Phase sinkt die Feldstärke auf den $1/K$ -fachen Wert. Da aber gleichzeitig die Ionisierungsenergie mit dem Quadrat der Dielektrizitätskonstante abfällt ($I \sim 1/K^2$), verschiebt sich die Ionisationsstufe zu kleineren Feldstärken. In welchem Ausmaß das geschieht, bestimmt der Zahlenwert von K , der selbst eine Funktion der Schichtdicke des Kondensats ist.

Die Größenordnung $K \approx 2$ wird erreicht, wenn molekulare Dipole im Feld vollständig orientiert sind. Aus der LANGEVIN-Funktion²³ läßt sich die Orientierung des permanenten Dipols der Ameisensäure bei $4 \cdot 10^7$ V/cm zu 60% des Maximalwertes abschätzen. Innerhalb eines Feldstärkebereichs von 2 bis $8 \cdot 10^7$ V/cm ändert sich dieser Orientierungsanteil von 25% auf 85%. Im gleichen Feldbereich muß sich auch die Dielektrizitätskonstante der Ameisensäure von einem Wert unterhalb $K = 58$ auf einen Feldwert nahe $K \approx 2$ einstellen.

Aus der Signalverbreiterung könnten wir nach diesen Vorstellungen versuchen, die Dicke der Kondensationsschicht auf der Metallspitze abzuschätzen. Beim Experiment der Abb. 5b lag ein Spitzenpotential von 4,5 kV vor. Ein bei der Masse 46,4 auftretendes Signal hat dann im Vergleich mit Abb. 1a ein $[4,5 - (4,5 \cdot 46,4)/47] \cdot 10^3 = 60$ Volt unterhalb vom Spitzenpotential liegendes Ursprungspotential. Bei einer Dielektrizitätskonstante $K = 2$ wären das etwa 20 Å, bei $K = 5$ aber bereits 50 Å Durchmesser der Kondensationsschicht. Genauere Angaben kranken an der Unkenntnis der Dielektrizitätskonstanten.

Die aus der Gasphase bekannte Assoziation²⁴ der Ameisensäure macht sich auch bei der Feldionisation bemerkbar. Die in Tab. 1 am Beispiel des Nickels gefundene hohe Intensität der Ionen mit der Masse

92 $(\text{HCOOH})_2$ ist dafür ein Beispiel. Hinsichtlich dem in Abb. 1c gezeigten Druckanstieg monomerer Ameisensäure ergibt sich für das Assoziat eine wesentlich geringere Abhängigkeit. Da die dimere Form der Ameisensäure das Dipolmoment $\mu = 0$ besitzt²⁵, wirkt nur deren Polarisierbarkeit in wesentlich geringerem Ausmaß auf einen Druckanstieg im Feld. Es muß also die Frage gestellt werden, inwieweit Ameisensäure über die Assoziation in Form eines Kreisprozesses von der Spitze abgeführt wird.

Bei hohen Feldstärken bleibt die Masse 46 (Pt, Au) bzw. 47 (W, Mo) mit ansteigender Spitzenspannung auf dem vorausberechneten Wert der Massenskala. Im Gegensatz zu Beobachtungen am Benzol, über die später berichtet wird, konnte bei der Ameisensäure keine Präionisation in spitzenfernen Feldbereichen festgestellt werden. Daraus ist zu schließen, daß nicht allein eine bestimmte Feldstärke, sondern auch eine Wechselwirkung der Ameisensäure mit der Spitzenoberfläche notwendige Voraussetzung für die Ionisation ist.

In der vorliegenden Mitteilung ist auf den katalytischen Zerfall der Ameisensäure nicht eingegangen worden. Das wird in anderem Zusammenhang geschehen.

Herr P. L. MOENTACK förderte durch großes experimentelles Geschick die vorliegenden Untersuchungen. Herr Dr. J. VAN CAKENBERGHE stand bei Problemen der Massenspektrometrie zur Seite. Zahlreiche Anregungen entstanden aus Diskussionen mit Herrn Dr. H. D. BECKEY. Allen Förderern ist der Verfasser zu Dank verpflichtet. Die Union Carbide Corporation genehmigte dankenswert die Veröffentlichung dieser Untersuchungen.

²³ A. PROCK u. G. MCCONKEY, Topics in Chemical Physics, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-New York 1962, S. 16 ff.

²⁴ W. WARING, Chem. Rev. **51**, 171 [1952].

²⁵ Nat. Bur. Stand. Circ. 537, 1953.