

Die kinetische Energie ionisierter Molekülfragmente

III. Quasithermische Ionen von einfachen Paraffinen

Von ROLF TAUBERT

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

(Z. Naturforschg. 19 a, 911—925 [1964]; eingegangen am 28. Februar 1964)

From the monotonic increase of the average initial energy of paraffin fragment ions formed by electron impact the existence of unimolecular dissociation sequences is concluded as it is assumed by the statistical theory of mass spectra. For primary decomposition steps the total kinetic energies set free during the respective dissociation processes (transition energies) have been deduced from measured initial energies. The transition energies obtained in this way may be compared with theoretical data for the translational energies in the transition states (statistical energies) as calculated by means of the statistical theory of mass spectra. In case of a C—C bond cleavage theoretical data are close to the experimental values (≈ 0.1 ev). In case of a C—H bond cleavage, however, theoretical values are always lower than the experimental ones.

In rearrangement reactions an activation energy for the reverse process may exist, which should show up, at least partly, in the transition energy. For a primary H₂-abstraction process the activation energy for the reverse process aE can be calculated from thermochemical data. The observed transition energies are always lower than the calculated values. A C—C skeleton rearrangement also shows some influence of aE on the transition energy. The absolute effect, however, is small—less than 0.1 ev. For hydrogen shift reactions no indication of an aE -contribution was found.

In einer vorangehenden Arbeit (II)¹ wurden die Ergebnisse von Experimenten mitgeteilt, bei denen die Anfangsenergie der bei Elektronenstoß an einfachen Paraffinen entstehenden Fragment-Ionen gemessen wurde. Die Elektronenenergie betrug dabei 75 eV. Unter *Anfangsenergie* verstehen wir die im Laborsystem zu messende kinetische Energie der Ionen ohne Beeinflussung durch eventuell in der Ionenquelle vorhandene elektrische Felder. Dazu gehört also insbesondere auch die thermische Energie, die als Anfangsenergie der noch nicht dissozierten Molekül-Ionen (parent ions) beobachtet wird. Das eigentliche Ziel der Untersuchungen ist es aber, aus den gemessenen Anfangsenergien Informationen über die den einzelnen Zerfallsreaktionen zugehörigen Übergangsenergien zu gewinnen. Als *Übergangsenergie* bezeichnen wir die im Schwerpunktssystem des zerfallenden Komplexes zu messende, insgesamt bei einem bestimmten Zerfall in Translationsenergie der Fragmente umgesetzte Energie.

Die folgende Diskussion befaßt sich ausschließlich mit den in II als quasithermisch bezeichneten Ionengruppen.

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Symposium on Unimolecular Reactions in the Mass Spectrometer and Related Topics in Chemical Kinetics, Salt Lake City, 7. bis 10. Juli 1963.

1. Überlagerung von Geschwindigkeitsverteilungen

Die Berechnung der Übergangsenergie aus der Anfangsenergie ist im Prinzip immer dann möglich, wenn nur zwei Bruchstücke entstehen. Derartige Zweierzerfälle dürfen im allgemeinen energetisch gegenüber Dreierzerfällen usw. begünstigt sein und werden daher den Hauptteil der Zerfallsschritte ausmachen. Die folgenden Überlegungen beziehen sich ausschließlich auf Zweierzerfälle. Am einfachsten läßt sich der Fall behandeln, bei dem die Geschwindigkeit des dissoziierenden Komplexes vor dem Zerfall vernachlässigt werden kann gegenüber dem aus dem Zerfall resultierenden Geschwindigkeitszuwachs des nachgewiesenen Produkt-Ions. Die Übergangsenergie uE berechnet sich dann einfach aus dem Impulssatz zu

$${}^uE = E_1 M_0 / (M_0 - M_1). \quad (1)$$

Dabei ist E_1 die gemessene Anfangsenergie des Produkt-Ions, M_1 seine Masse und M_0 die Masse des Ausgangs-Ions. $M_0 - M_1$ ist also die Masse des an-

¹ R. FUCHS u. R. TAUBERT, Z. Naturforschg. 19 a, 494 [1964].



deren – in den hier diskutierten Fällen: neutralen – Bruchstücks.

Die Verhältnisse werden komplizierter, wenn die Geschwindigkeit des Ausgangs-Ions mit berücksichtigt werden muß, wie dies bei quasithermischen Ionen der Fall ist: Es sei v_0 die Geschwindigkeit des Ausgangs-Ions, v_1 die Geschwindigkeit des Produkt-Ions nach dem Zerfall und $v_{0,1}$ die beim Zerfall auf das entstehende Produkt-Ion übertragene Geschwindigkeitsänderung, d. i. die Geschwindigkeit des Fragment-Ions im Schwerpunktssystem des zerfallenden Komplexes (siehe Abb. 1).

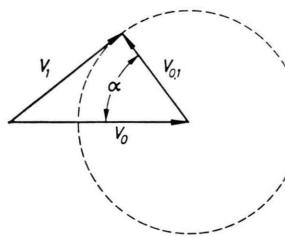


Abb. 1. Geschwindigkeitsüberlagerung.
 v_0 = Geschwindigkeit des Ausgangsions,
 $v_{0,1}$ = Geschwindigkeitsänderung beim Zerfall (Übergangsgeschwindigkeit),
 v_1 = Geschwindigkeit des Produkt-Ions.

Sind in bezug auf v_0 alle Richtungen von $v_{0,1}$ gleich wahrscheinlich (keine Winkelkorrelation), so ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, daß das Geschwindigkeitsquadrat v_1^2 im Bereich $d(v_1^2)$ liegt, die Beziehung

$$W(v_1^2) d(v_1^2) = d(v_1^2)/4 v_0 v_{0,1} \quad (2)$$

mit den Gültigkeitsgrenzen

$$v_{1,\min}^2 = (v_0 - v_{0,1})^2 \leqq v_1^2 \leqq (v_0 + v_{0,1})^2 = v_{1,\max}^2.$$

Mittelung über den gesamten Wertebereich ergibt die Beziehung

$$\bar{v}_1^2 = v_0^2 + v_{0,1}^2 \quad (3)$$

die sich wegen der Additivität von v_0^2 und $v_{0,1}^2$ unmittelbar auf

$$\bar{v}_1^2 = \bar{v}_0^2 + \bar{v}_{0,1}^2 \quad (4)$$

erweitern läßt², falls für v_0^2 und $v_{0,1}^2$ keine diskreten Werte, sondern Verteilungsfunktionen $W(v_0^2)$ und $W(v_{0,1}^2)$ anzusetzen sind.

Schreibt man die Geschwindigkeitsbeziehung (4) in eine Energiegleichung um, so folgt

$$\bar{E} = \bar{E}_1(m_0/\Delta m) - \bar{E}_0(m_1/\Delta m). \quad (5)$$

\bar{E}_0 und \bar{E}_1 sind die mittleren Anfangsenergien von Ausgangs- und Produkt-Ion (siehe II, Tab. 3) und

² R. TAUBERT, Z. Naturforsch. **16a**, 1394 [1961].

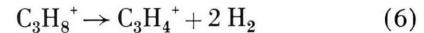
³ Unter der C_{\max} verstehen wir die Gesamtheit aller Ionen, die aus dem Mutter-Ion ohne Verlust eines C-Atoms, also

m_0 und m_1 ihre Massen. Δm ist die Masse des neutralen Bruchstücks: $\Delta m = m_0 - m_1$.

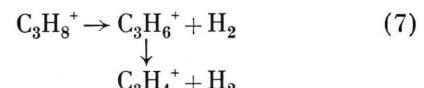
2. Zerfallsreihen

Das in (5) vorausgesetzte Fehlen jeglicher Richtungskorrelation ist zunächst nur für die von thermischen Ionen ausgehenden Primärzerfälle offensichtlich. Fragment-Ionen, bei denen die entsprechende Ergänzung zum Mutter-Ion als stabiles Gebilde nicht existenzfähig ist, können nicht durch derartige Zweierzerfälle entstanden sein. So bestehen z. B. für die Bildung des $C_3H_4^+$ -Ions in Propan formal die folgenden Möglichkeiten:

1. Gleichzeitige Abspaltung von zwei Wasserstoffmolekülen



2. Zeitliche Folge von Zweierzerfällen, d. h. Abspaltung von jeweils nur einem H_2 -Molekül



(Die Abspaltung einzelner H-Atome ist energetisch so ungünstig, daß sie im allgemeinen vernachlässigt werden darf. Lediglich als Primärprozeß ist mit H-Abspaltung in größerem Umfang zu rechnen.)

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich das fast lineare Ansteigen der mittleren Anfangsenergie \bar{E} innerhalb einer C_{\max} ³ (siehe II, Tab. 3) am einfachsten durch die Alternative 2 erklären läßt, wenn man zusätzlich annimmt, daß jegliche Winkelkorrelation zwischen v_0 und v_1 , v_1 und v_2 usw. (siehe Abb. 1) aufgehoben ist. Das ist nur dann der Fall, wenn das Molekül rotiert und zwischen aufeinanderfolgenden Zerfällen eine Zeitspanne von der Größenordnung mehrerer Molekülrotationen vergeht.

Zur Vereinfachung wollen wir diese Frage an einem hypothetischen hochsymmetrischen Molekül untersuchen, wie es in Abb. 2 wiedergegeben ist. Dieses Molekül bestehe aus einem schweren Zentralatom der Masse m , das dem C-Gerüst der Kohlenwasserstoffe entsprechen soll, und 6 gleichen, symmetrisch angeordneten leichten Atomen mit der Masse Δm (H_2 -Moleküle). Bei jedem Bindungsbruch werde der gleiche Betrag ΔE in kinetische Energie umgesetzt. Das Ausgangs-Ion hat dann die

nur durch H- bzw. H_2 -Abspaltung entstanden sind (siehe auch II, Abschn. 4), einschließlich des Mutter-Ions (parent ion) selbst.

Masse $m + 6 \Delta m = m_0$, die möglichen Bruchstück-Ionen haben die Massen $m_0 - \Delta m$, $m_0 - 2 \Delta m$ usw. Die Anfangsenergie des Ausgangs-Ions sei Null.

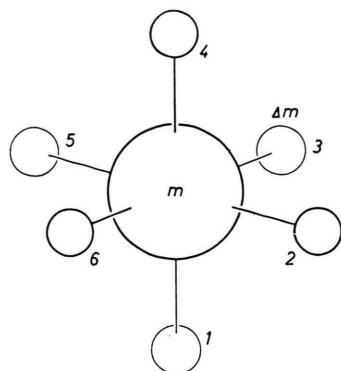


Abb. 2. Molekülmodell.

Fall 1 (gleichzeitiger Zerfall): Die aus einem Bindungsbruch resultierenden Impulse können sich in bezug auf das Rest-Ion teilweise kompensieren. So kann z. B. das Bruchstück-Ion $m_0 - 2 \Delta m$ entweder durch Bruch zweier gegenüberliegender Bindungen (z. B. 1, 4) oder zweier benachbarter Bindungen (z. B. 1, 2) entstehen. Im 1. Fall würde dabei überhaupt keine Energie auf das Produkt-Ion übertragen. Mittelung über alle Möglichkeiten führt zu den in Abb. 3 a (Kurve 1) angegebenen mittleren Anfangsenergien in Abhängigkeit von der Masse des jeweiligen Produkt-Ions⁴. Der eben geschilderte Effekt der Impulskompensation muß in abgewandelter Form auch bei den realen Paraffinstrukturen auftreten, auch wenn diese von geringerer Symmetrie sind als das Modell Abb. 2.

Auf die Alternative 2 (Zerfallsfolge ohne Richtungskorrelation) ist die Beziehung (5) anwendbar, die wir zum praktischen Gebrauch etwas umschreiben.

$$\bar{E}_n - \bar{E}_{n-1} = \Delta E_n = (\bar{E}_n - \bar{E}_{n-1}) \Delta m_n / m_{n-1}. \quad (8)$$

Der Index n bezieht sich auf den n -ten Zerfallschritt, bei dem das neutrale Fragment mit der Masse Δm_n abgespalten wird. m_{n-1} ist die Masse des betreffenden Ausgangs-Ions und \bar{E}_{n-1} seine mittlere Anfangsenergie. \bar{E}_n ist die mittlere Anfangsenergie des im n -ten Zerfall gebildeten Produkt-Ions. Im vorliegenden Fall ist

$$m_{n-1} = m_0 - (n-1) \Delta m.$$

⁴ Zur Berechnung wurde angenommen, daß die entstehenden Bruchstücke sich geradlinig in Richtung ihrer ursprünglichen Verbindungsgeraden zum Zentralatom fortbewegen.

Insbesondere ist Δm und \bar{E} für alle Zerfallsschritte gleich (ideale Zerfallsreihe). Durch Schluß von n auf $n+1$ folgt zunächst $\Delta E_n = \text{const.}$ Anwendung von (8) auf den 1. Zerfallsschritt liefert

$$\Delta E = (\bar{E} - \bar{E}_0) \Delta m / m_0. \quad (9)$$

Die mittlere Anfangsenergie wächst bei einer idealen Zerfallsreihe also von Stufe zu Stufe um den gleichen Betrag ΔE an (Abb. 3 a, Kurve 2).

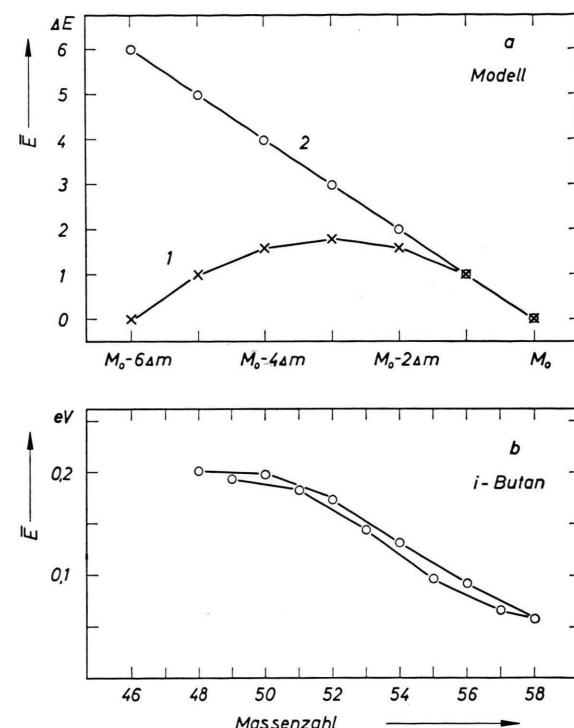


Abb. 3. Anfangsenergie als Funktion der Massenzahl.
a) Molekülmodell nach Abb. 2. Kurve 1: Jedes Ion entsteht durch einen einzigen Zerfall direkt aus dem Molekül-Ion mit der Masse M_0 . Kurve 2: Ideale Zerfallsreihe ohne jegliche Richtungskorrelation. b) Mittlere Anfangsenergien in der C_{\max} von i-Butan.

Zwischen diesen beiden Zerfallsmöglichkeiten gibt es keine scharfen Grenzen. Nimmt man nämlich an, daß die Zerfälle so schnell aufeinander folgen, daß das Fragment-Ion beim nächsten Zerfall seine räumliche Orientierung, abgesehen vom Schwerpunkt, noch nicht geändert hat, so besteht die gleiche Richtungsbeziehung wie beim gleichzeitigen Zerfall und es ergibt sich exakt die Kurve 1 in Abb. 3 a.

gen. Glieder von der Größenordnung $\Delta m/m$ wurden vernachlässigt.

Zum Vergleich ist in Abb. 3 b das Verhalten der mittleren Anfangsenergie in der C_{\max} von i-Butan gegenübergestellt. Es scheint uns außer Zweifel zu sein, daß die Meßergebnisse durch die Annahme einer zeitlichen Zerfallsfolge von Zweierzerfällen ohne Erhaltung irgendwelcher Richtungsbeziehungen im wesentlichen richtig interpretiert werden. Erst bei den letzten Zerfallsprodukten zeigt sich eine gewisse Impuls-Kompensation. Wollte man den gesamten Verlauf nur durch Einzelzerfälle mit Winkelkorrelation erklären (1), müßte man derart künstliche Annahmen hinsichtlich der im einzelnen freiwerdenden Übergangsgesamtenergien machen, daß wir diese Möglichkeit für indiskutabel halten.

Das Fehlen von Richtungskorrelationen macht die Annahme endlicher Lebensdauern (mehrere Rotationsperioden) der Zwischenkomplexe notwendig. Genau diese Annahmen liegen aber u. a. der statistischen Theorie der Massenspektren als Modellvorstellung zugrunde^{5, 6}. Wir sehen daher in unseren Ergebnissen eine starke Stütze für einen wesentlichen Zug dieser Theorie.

Die endliche Lebensdauer der Zwischenkomplexe würde die unseren Experimenten zugrunde liegende Annahme kugelsymmetrischer Verteilungen der Anfangsgeschwindigkeit (vorangehende Arbeit I⁷, Abschnitte 2 und 6) nachträglich rechtfertigen, falls ein entsprechend großes Zeitintervall auch zwischen der Ionisation und dem *ersten* Zerfallsprozeß läge: Jede anfänglich vorhandene Abweichung der Ionisations- und Anregungswahrscheinlichkeit von der Kugelsymmetrie würde durch die zwischenzeitlich stattfindenden Rotationen wieder aufgehoben werden.

Unsere bisherige Schlußweise sagt über diesen ersten Zerfallsschritt leider nichts aus. Für einige dieser Primärzerfälle liegen nun aber Messungen mit verschiedenen Anordnungen vor (siehe Tab. 3): So war die Elektronen-Einschußrichtung im Falle der Spalten c, d, e Tab. 3 *parallel* zum magnetischen Sektorfeld des Spektrometers, im Falle der Spalte b *senkrecht* dazu (und in beiden Fällen zugleich senkrecht zur optischen Achse). Eine Abweichung der Geschwindigkeitsverteilung von der Kugelsymmetrie müßte sich in unterschiedlichen Meßergebnissen für die beiden unterschiedlichen Anordnungen bemerkbar machen. Für die Reaktionen 6, 9, 10, 15 und 16

(Tab. 3) wurden aber innerhalb der Meßgenauigkeit mit beiden Meßanordnungen jeweils gleiche Übergangsgesamtenergien gefunden, so daß in den genannten Fällen die Annahme kugelsymmetrischer Verteilungen gerechtfertigt ist. Unklar bleibt zunächst noch die Reaktion 5 [primärer Bruch einer (C – H)-Bindung]. Die in die Berechnung der Übergangsgesamtenergien eingehende Differenz der mittleren Anfangsenergien E (siehe II, Tab. 3) ist bei dieser Reaktion extrem klein und die der Differenz anhaftende Unsicherheit daher zu groß, um entscheiden zu können, ob der gefundene Unterschied in der Übergangsgesamtenergie einen tatsächlich vorhandenen Effekt darstellt oder nur durch die Meßunsicherheit bedingt ist.

3. Statistische Theorie

Die von ROSENSTOCK, WALLENSTEIN, WAHRHAFTIG und EYRING (RWWE)^{5, 6} vorgeschlagene statistische Theorie der Massenspektren nimmt an, daß die durch Elektronen- oder Photonenstoß auf das Molekül übertragene Energie zunächst nur zur Ionisation des Moleküls führt. Die verbleibende Überschußenergie E^* soll sich der Theorie zufolge in Form von Schwingungs- bzw. innerer Rotationsenergie über alle Freiheitsgrade (Normalschwingungen) des Molekül-Ions verteilen, zwischen denen die Möglichen-

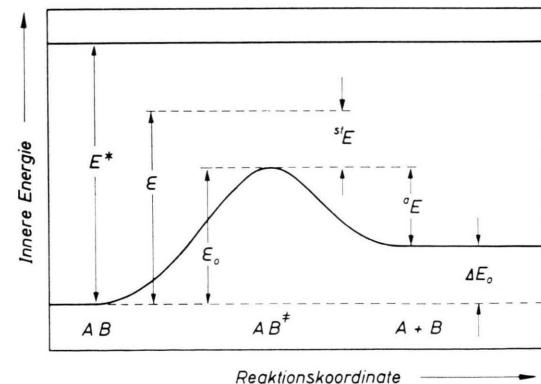


Abb. 4. Schema des Zerfalls $AB \rightarrow A + B$ im Rahmen der statistischen Theorie. E^* = Gesamte Anregungsenergie des Moleküls AB . ϵ_0 = innere Aktivierungsenergie. ϵ = äußere Aktivierungsenergie. ΔE_0 = Reaktionswärme am absoluten Nullpunkt. AB^\ddagger = Übergangszustand. $s'E$ = Gesamtenergie im Dissoziations-Freiheitsgrad. $s'E$ = statistische Energie.

⁵ H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. 38, 667 [1952].

⁶ H. M. ROSENSTOCK u. M. KRAUSS, Advances in Mass Spectrometry II, edit. R. M. ELLIOTT; Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1963; S. 251 ff.

⁷ R. TAUBERT, Z. Naturforsch. 19 a, 484 [1964].

keit eines freien Energieaustausches angenommen wird. Dissoziationen finden erst statt, wenn in einem bestimmten Freiheitsgrad eine Energie $\varepsilon < E^*$ akkumuliert ist, die größer ist als die innere Aktivierungsenergie ε_0 des betreffenden Freiheitsgrades (siehe Abb. 4).

Das verbleibende Rest-Ion kann nun seinerseits noch eine innere Restenergie E_1^* besitzen, die nach einiger Zeit wiederum in ausreichendem Maße in einem Freiheitsgrad akkumulieren kann, so daß erneut Dissoziation eintritt, usw. Es ist einleuchtend, daß durch diese Vorstellung Zweierzerfälle stark bevorzugt werden, da es höchst unwahrscheinlich ist, daß gleichzeitig in zwei Freiheitsgraden größere Energiebeträge akkumuliert sind.

Das Flachwerden der beiden Kurven Abb. 3 b nach anfänglich quasilinearem Anstieg läßt sich jetzt einfach erklären: Die Ionen mit den Massenzahlen 50, 49 und 48 können nur aus sehr energiereichen $C_4H_{10}^+$ -Ionen entstehen. Mit wachsender innerer Energie steigen aber auch die Wahrscheinlichkeiten (Reaktionsraten) für das Einsetzen der ersten Dissoziationsschritte. Damit werden die Zeiten zwischen diesen ersten Zerfallsstufen so kurz, daß teilweise Impulskompensation eintritt, die bei den Ionen höherer Massenzahl offensichtlich fehlt.

Um im folgenden Abschnitt die Übergangsenergie im Rahmen der RWWE-Theorie diskutieren zu können, soll der Formalismus dieser Theorie hier kurz skizziert sein:

Das Ziel der Theorie ist es, für die verschiedenen Zerfallsschritte absolute Reaktionskonstanten k und damit die unter bestimmten Versuchsbedingungen zu beobachtenden Massenspektren zu berechnen. In dem hier interessierenden Zusammenhang benötigen wir nur die Formeln für die Reaktionskonstanten. Zu ihrer Berechnung wird angenommen, daß die Dissoziation im Verhältnis zum Energieaustausch zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden des dissoziierenden Komplexes ein langsamer Prozeß ist, so daß statistische Gleichverteilung auch im Übergangszustand vorausgesetzt werden darf (quasi-equilibrium theory).

Das zur Diskussion stehende System mit der Anregungsenergie E^* habe n Freiheitsgrade. Im Übergangszustand denkt man sich das System in zwei Untersysteme aufgeteilt. Das eine Untersystem mit der Energie $E^* - \varepsilon$ habe $n - 1$ Freiheitsgrade, das andere bestehe lediglich aus einem translatorischen Freiheitsgrad mit der Energie $\varepsilon - \varepsilon_0$. Die Über-

schußenergie $\varepsilon - \varepsilon_0$ wollen wir als statistische Energie ${}^{st}E$ bezeichnen: $\varepsilon = \varepsilon_0 + {}^{st}E$.

Für einen speziellen Zerfall, gekennzeichnet durch die Anregungsenergie E^* , die innere Aktivierungsenergie ε_0 und die statistische Energie ${}^{st}E$ schreibt sich dann die absolute Zerfallsrate in der folgenden Form:

$$dk = \varrho(E^* - \varepsilon_0 - {}^{st}E)^{\pm} d{}^{st}E/h \varrho(E^*). \quad (10)$$

Dabei ist ϱ^{\pm} die Zustandsdichte des 1. Teilsystems („ \pm “ bezeichne stets den Übergangszustand) bei der Energie $E^* - \varepsilon_0 - {}^{st}E$, ϱ ist die Zustandsdichte des Gesamtsystems und h ist die PLANCKSche Konstante.

Bei vorgegebenen Werten von E^* und ε_0 kann ${}^{st}E$ Werte zwischen 0 und $E^* - \varepsilon_0$ annehmen. Um die totale Zerfallsrate der E^* -Systeme zu berechnen, muß (10) noch über den Wertebereich von ${}^{st}E$ integriert werden:

$$k(E^*) = \int_0^{E^* - \varepsilon_0} \varrho(E^* - \varepsilon_0 - {}^{st}E)^{\pm} d{}^{st}E/h \varrho(E^*). \quad (11)$$

Bezeichnen wir mit $N(\varepsilon)$ die Zahl aller Zustände eines Systems mit einer Energie $\leqq \varepsilon$, so gilt allgemein

$$\varrho(\varepsilon) = dN/d\varepsilon \quad (12)$$

und (11) schreibt sich in der Form

$$k(E^*) = \frac{N(E^* - \varepsilon_0)^{\pm}}{h \cdot dN(E^*)/dE^*}. \quad (13)$$

In der ursprünglichen Form der RWWE-Theorie wurde für $N(\varepsilon)$ der klassische Ausdruck eingesetzt, der für ein System von $n - L$ oszillatorischen und L rotatorischen Freiheitsgraden die folgende Form hat:

$$N(\varepsilon)_{kl} = \frac{1}{\prod_{n-L} h \nu_i} \cdot \frac{1}{\prod_L B_p} \cdot \frac{[\Gamma(1/2)]^L}{\Gamma(n-L/2+1)} \varepsilon^{n-L/2}, \quad (14)$$

wobei die ν_i die Frequenzen der $(n - L)$ verschiedenen Oszillatoren sind und die den L rotatorischen Freiheitsgraden zugehörigen Größen B_p gleich $h^2/2 \pi^2 I_p$ zu setzen sind (I_p = Trägheitsmoment).

Aus (13) folgt dabei der bekannte Ausdruck

$$k(E^*) = C \cdot \left(\frac{E^* - \varepsilon_0}{E^*} \right)^{n-L/2-1} (E^* - \varepsilon_0)^{(L-L^{\pm})/2}, \quad (15)$$

wobei C noch eine Funktion aller ν_i , ν_j^{\pm} , B_p , B_q^{\pm} sowie von n , L und L^{\pm} ist.

Eine wesentliche Eigentümlichkeit der statistischen Theorie ist der Umstand, daß die Anregungsenergie

E^* ausschließlich als Schwingungsenergie bzw. innere Rotationsenergie behandelt wird. Die Berechtigung dazu wird aus der Vorstellung abgeleitet, daß das Molekül-Ion aus eventuell angeregten Elektronenzuständen durch strahlungslose Übergänge innerhalb kürzester Zeit in den Grundzustand übergehen kann, wobei die zur Verfügung stehende elektronische Energie vollständig auf die verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten und eventuell vorhandenen inneren Rotationen verteilt wird.

Das Problem der Umwandlung von elektronischer Energie in Schwingungsenergie (Rotationsenergie) sowie das damit teilweise zusammenhängende Problem der statistischen Energieverteilung (randomization) sind in letzter Zeit wiederholt Gegenstand eingehender Diskussionen und Kritik gewesen⁸⁻¹¹. Die Kritik geht dabei von dem experimentellen Befund aus, daß sich die Zerfallskonstante bei kleinen Anregungsenergien mit der Anregungsenergie schneller ändert als es durch die Beziehung (15) beschrieben wird. Unter Beibehaltung der allgemeinen Formel kann Übereinstimmung zwischen Formel (15) und Experiment nur erreicht werden, wenn n durch ein $n_{\text{eff}} < n$ ersetzt wird. Wir werden dem gleichen Effekt bei der Diskussion der Übergangsenergie im Rahmen der statistischen Theorie wieder begegnen.

Zunächst bleibt offen, ob der Größe n_{eff} eine reale Bedeutung im Sinne „Zahl der wirksamen Freiheitsgrade“ zukommt, oder ob n_{eff} eine reine Rechengröße im Rahmen einer noch nicht exakten Theorie ist (d. h. $n_{\text{eff}} = \text{„effektive Zahl der Freiheitsgrade“}$).

Die Beziehung (14) gilt nur für den Fall, daß die Zahl der zur Verfügung stehenden Quanten $E^*/h\nu \gg n$, d. h. wesentlich größer als die Zahl der Freiheitsgrade ist. Davon kann aber hinsichtlich der oszillativen Freiheitsgrade bei den im Massenspektrometer beobachteten Zerfällen nicht die Rede sein. Benutzt man Näherungsformeln für N , die auch im massenspektrometrisch interessierenden Bereich noch gültig sind, so erhält man Zerfallskonstanten k' , die vor allem bei niedrigen Anregungsenergien E^* größer sind als die durch (15) gegebenen^{6, 12, 13}. Nimmt man $k'(E^*, \varepsilon_0, n)$ als exakten Ausdruck an,

so läßt sich durch die Beziehung

$$k'(E^*, \varepsilon_0, n) = k(E^*, \varepsilon_0, n_{\text{eff}}) \quad (16)$$

eine Rechengröße n_{eff} definieren, die sich für kleines E^* tatsächlich wesentlich kleiner als n ergibt^{6, 14}. Es erscheint daher möglich, daß sich das n_{eff} -Problem durch eine genauere Fassung der Theorie im Sinne des statistischen Modells lösen läßt.

Die Annahme, daß alle elektronischen Anregungen zunächst strahlungslos in den Grundzustand übergehen, mag eine unzulässige Vereinfachung sein. Es ist durchaus denkbar, daß gewisse elektronische Anregungen nur sehr langsam den Weg zum Grundzustand finden. Trotzdem kann das statistische Modell prinzipiell anwendbar bleiben: Energiedissipation und -akkumulation finden sowohl auf der einen wie auch auf der anderen Energiefläche statt, wie dies in Abb. 5 schematisch angedeutet ist¹⁵.

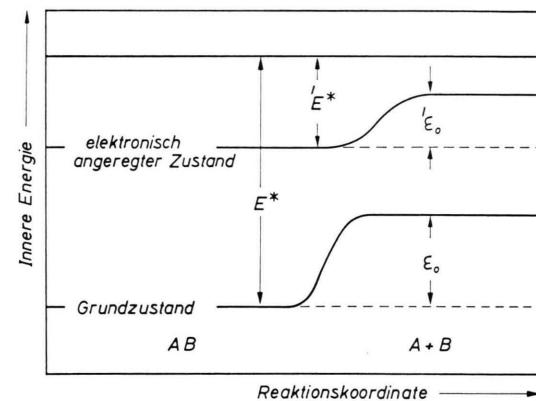


Abb. 5. Erweitertes Zerfallsschema. Der Zerfall $AB \rightarrow A + B$ kann auf zwei verschiedenen Energieflächen (Elektronenzuständen) ablaufen.

Damit das eben beschriebene statistische Modell anwendbar ist, müssen die einzelnen Zerfallsstufen durch hinreichend große Zeitintervalle getrennt sein, in denen sich die Energie neu verteilen kann. Im vorangehenden Abschnitt waren experimentelle Argumente für derartige Lebensdauern der Zwischenkomplexe aufgezeigt worden. Die dabei vorgebrachten Schlußfolgerungen erstrecken sich jedoch nicht auf den jeweils ersten Schritt einer Zerfallsreihe,

⁸ B. STEINER, C. F. GIESE u. M. G. INGHAM, J. Chem. Phys. **34**, 189 [1961].

⁹ W. A. CHUPKA, J. Chem. Phys. **30**, 191 [1959].

¹⁰ W. A. CHUPKA u. J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. **32**, 1546 [1960].

¹¹ L. FRIEDMAN, F. A. LONG u. M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. **26**, 714 [1957]; **27**, 613 [1957] und andere.

¹² M. VESTAL, A. L. WAHRHAFTIG u. W. H. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **37**, 1276 [1962].

¹³ M. VESTAL, A. L. WAHRHAFTIG u. W. H. JOHNSTON, Theoretical Studies in Basic Radiation Chemistry, ARL 62-426, Sept. 1962.

¹⁴ H. M. ROSENSTOCK, J. Chem. Phys. **34**, 2182 [1961].

¹⁵ R. TAUBERT, Z. Analyt. Chem. **170**, 333 [1959].

so daß keine Aussage über die Lebensdauer des Mutter-Ions gemacht werden kann.

Es ist durchaus denkbar, daß auf primäre Zerfallsschritte das statistische Modell nicht anwendbar ist, und daß erst die mit diesem Zerfall verbundene Änderung der Gleichgewichtsabstände das Maß an „Unordnung“ schafft, das die Anwendung statistischer Formalismen rechtfertigt.

Um diesen Fragen näher zu kommen, sollen für die Primärprozesse Theorie und Experiment im Hinblick auf die kinetische Energie quantitativ verglichen werden.

4. Übergangsenergie und statistische Theorie

Zunächst stellen wir fest, daß die statistische Theorie keine direkten Aussagen bezüglich der Übergangsenergie macht. Aus Abb. 4 ist man versucht abzulesen

$${}^uE = {}^{st}E + {}^aE. \quad (17)$$

Auf dem Wege vom Übergangszustand zur vollständigen Trennung der beiden Bruchstücke kann nun, abhängig von der Gestalt der Energiehyperfläche und von der Energieverteilung im Übergangszustand, Translationsenergie in Schwingungsenergie der entstehenden Bruchstücke umgewandelt werden und umgekehrt. Stünde überhaupt keine Schwingungsenergie im Übergangszustand zur Verfügung, so könnte die Übergangsenergie natürlich nur kleiner, nicht aber größer sein als ${}^{st}E + {}^aE$. Die Ungleichung

$${}^uE \leq {}^{st}E + {}^aE \quad (17 \text{ a})$$

ist auch dann noch plausibel, wenn aE etwa die gleiche Größenordnung besitzt wie E^* oder E^* sogar noch überragt, was aber unwahrscheinlich ist. Da jedoch im allgemeinen Falle mit

$${}^uE \leq {}^{st}E + {}^aE \quad (17 \text{ b})$$

zu rechnen ist, nehmen wir in Ermangelung besser fundierter Beziehungen zunächst an, daß sich Vergrößerung und Verkleinerung im Mittel etwa die

Waage halten. Bei den folgenden Diskussionen werden wir uns daher an der Beziehung

$${}^uE \approx {}^{st}E + {}^aE \quad (18)$$

orientieren^{2, 16}.

Wegen der Nichtgültigkeit dieser Beziehung im Einzelfall ist es sinnlos, Details – wie z. B. Energieverteilungen – zu berechnen, obwohl dies wegen der Einfachheit des Modells prinzipiell möglich wäre.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein System mit der Energie E^* beim Zerfall eine statistische Energie im Bereich $d^{st}E$ besitzt, ist gegeben durch¹⁷

$$W({}^{st}E) d^{st}E = dk/k; \quad (19)$$

wobei für dk und k die Ausdrücke (10) und (13) einzusetzen sind:

$$W({}^{st}E) d^{st}E = \frac{dN(E^* - \varepsilon_0 - {}^{st}E)^\dagger}{dE^*} \cdot \frac{d^{st}E}{N(E^* - \varepsilon_0)^\dagger}. \quad (20)$$

Für die *mittlere* statistische Energie dissoziierender E^* -Systeme folgt

$${}^{st}\bar{E}(E^*) = \int_0^{E^* - \varepsilon_0} {}^{st}E \frac{dN(E^* - \varepsilon_0 - {}^{st}E)^\dagger}{dE^*} \frac{d^{st}E}{N(E^* - \varepsilon_0)^\dagger}. \quad (21)$$

Schließlich muß in die Beziehung (21) noch ein Ausdruck für N^\dagger eingesetzt werden. Nehmen wir an, daß es sich bei den $(n-1)$ Freiheitsgraden des $\ddot{\text{+}}$ -Systems um Oszillatoren handelt, so ergibt sich im rein klassischen Formalismus der plausible Ausdruck^{2, 9}

$${}^{st}\bar{E}(E)_{\text{kl.}} = (E^* - \varepsilon_0)/n. \quad (22)$$

Sind von den $(n-1)$ Freiheitsgraden insgesamt L rotatorischer Natur, so folgt

$${}^{st}\bar{E}(E^*)_{\text{kl.}} = (E^* - \varepsilon_0)/(n - \frac{1}{2}L). \quad (23)$$

Setzen wir die von MARCUS und RICE¹⁹ vorgeschlagene halbklassische Beziehung

$$N(\varepsilon) = (\varepsilon + E_z)^{n-1}/(n-1)! \prod_i h \nu_i \quad (24)$$

für ein Oszillatorsystem von $n-1$ Freiheitsgraden in (21) ein, wobei E_z die Nullpunktsenergie des dissoziierenden Komplexes sein soll, so folgt

$${}^{st}\bar{E} = \frac{E^* - \varepsilon_0 + E_z}{n} - \frac{n(E^* - \varepsilon_0) + E_z}{n(1 + (E^* - \varepsilon_0)/E_z)^{n-1}}. \quad (25)$$

¹⁸ J. BRACHER, H. EHRHARDT, R. FUCHS, O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Advances in Mass Spectrometry, Vol. 2, ed. by R. M. ELLIOTT, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1962.

¹⁹ R. A. MARCUS u. O. K. RICE, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 894 [1951]. — R. A. MARCUS, J. Chem. Phys. **20**, 359 [1950].

¹⁶ C. E. KLOTS, Symp. Unimolecular Reactions in the Mass Spectrometer and Related Topics in Chemical Kinetics, Salt Lake City, 7.—10. Juli 1963, Paper No. 16. J. Chem. Phys., im Druck.

¹⁷ W. A. CHUPKA hat kürzlich (11th Annual Meeting, ASTM Committee E-14, San Francisco, Mai 1963) eine völlig andere Methode zur Berechnung der statistischen Energie vorgeschlagen und Übereinstimmung mit einigen experimentellen Daten¹⁸ erhalten.

Der 2. Term geht ziemlich schnell gegen Null. Für $(E^* - \varepsilon_0)/E_z = 0,2$ und $n = 27$ ist der 2. Term nur noch etwa 1/20 des 1. Terms. In einer neueren Arbeit haben RABINOVITCH und CURRENT²⁰ in der Beziehung (24) E_z durch $a(\varepsilon)E_z$ ersetzt. Die von diesen Autoren berechneten Werte des energieabhängigen Faktors $a(\varepsilon)$ sind durchweg etwas kleiner als 1. Mit wachsendem ε geht $a(\varepsilon)$ gegen 1. Wir benutzen daher (25) in der angenäherten Form

$${}^{st}E_{MR} \approx (E^* - \varepsilon_0 + E_z)/n, \quad (26)$$

wobei wir uns darüber im klaren sind, daß in diesem Zusammenhang ${}^{st}E_{MR}$ in der Form (26) als obere Grenze anzusehen ist. Der genauere Ausdruck von RABINOVITCH und CURRENT wurde von KLOTS¹⁶ auf den Spezialfall $C_3H_8^+ \rightarrow C_3H_7^+ + H$ zur Berechnung von ${}^{st}E$ als Funktion von E^* angewandt.

Die Ausdrücke (22), (23) und (26) sind noch nicht direkt anwendbar, da man experimentell keine Ionen definierter Anregungsenergie E^* erzeugen kann. In allen praktisch vorkommenden Fällen muß mit einer Verteilungsfunktion $W(E^*)$ auch für die Anregungsenergie E^* gerechnet werden. Der Ausdruck (21) ist daher noch über $W(E^*)$ zu mitteln. In den hier interessierenden Fällen (22), (23) und (26) gilt einfach

$${}^{st}\bar{E} = {}^{st}\bar{E}(E^*). \quad (27)$$

Für eine Zerfallsreihe $X^+ \rightarrow Y^+ \rightarrow Z^+$ kann $E^* - \varepsilon_0$ für die Ionen X^+ , die nur bis zum Y^+ und nicht weiter zerfallen, näherungsweise aus einer Differenz von Austrittspotentialen (AP) berechnet werden, und zwar gilt²:

$$(\bar{E}^* - \varepsilon_0) \approx [AP(Z^+) - AP(Y^+)]/2. \quad (28)$$

Dabei wird angenommen, daß den Molekülen X , die zum Bruchstück Y^+ zerfallen, mindestens die Energie $AP(Y^+) \approx$ Ionisierungsenergie + ε_0 zugeführt werden muß. Wird jedoch eine Energie $> AP(Z^+)$ zugeführt, so zerfällt Y^+ weiter zu Z^+ , so daß $E^* - \varepsilon_0$ nur Werte zwischen 0 und $\Delta AP = AP(Z^+) - AP(Y^+)$ annehmen kann. Es muß dann noch über die Verteilung der E^* gemittelt werden, die wir in (28) als konstant angesehen haben.

Die Beziehung (28) gibt sicher die Größenordnung richtig wieder, besitzt im übrigen aber folgende Mängel: 1. die Verteilungsfunktion der E^* ist

sicher keine Rechteckfunktion, wie in (28) angenommen. 2. die Annahme

$$\varepsilon_0(X^+ \rightarrow Y^+) = AP(Y^+) - AP(X^+) \quad (29)$$

ist von seiten der statistischen Theorie selbst höchst fragwürdig. Dieses Problem wurde eingehend von CHUPKA⁹ diskutiert. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß (29) für Primärprozesse zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Eine direkte Aussage über die E^* -Verteilung derjenigen X^+ -Ionen, die nur zum Y^+ zerfallen, liefert bei Elektronenstoß die 2. Ableitung (bei Photonenstoß die 1. Ableitung) der Ionisierungskurve des Bruchstücks Y^+ ^{21, 22}. Bezeichnen wir die Ionisierungskurve des Bruchstücks Y^+ mit $P_Y(E_e)$, die Elektronenenergie mit E_e und die tiefste Ionisierungsstufe des Moleküls X mit $E_{i,1}$, so ist

$$W(E^*) \sim (d^2P_Y/dE_e^2) \quad \text{für } E_e = E_{i,1} + E^*. \quad (30)$$

Die Ionisierungskurve P_Y des Bruchstücks Y^+ ist aufzufassen als Überlagerung der Ionisierungskurven $p_{Y,n}$ einzelner Zustände n . Zu jedem dieser Zustände gehört eine Ionisierungsenergie $E_{i,n}$. Die Proportionalitätsbeziehung (30) gilt angenähert unter den folgenden Annahmen:

1. Innerhalb des Bereiches, in dem $W(E^*)$ merklich von Null verschieden ist, sind die Ionisierungskurven $p_{Y,n}(E_e) = 0$ für $E_e < E_{i,n}$ bzw. $= c_n(E_e - E_{i,n})$ für $E_e > E_{i,n}$.

2. Außerhalb dieses Bereiches muß $p(E_e)$ nicht notwendig linear verlaufen. Die $p(E_e)$ aller existierenden Zustände müssen aber angenähert gleiche Form haben.

3. Die Elektronenenergie E_e muß groß sein gegenüber $E_{i,1} + E^*$. $W(E^*)$ sollte dann nicht mehr von E_e abhängen.

Die zweiten Ableitungen von Ionisierungskurven von Bruchstücken wurden bisher nur in einigen wenigen Fällen von CHUPKA und KAMINSKY²¹ gemessen. Wir werden von den Ergebnissen dieser Autoren im folgenden noch Gebrauch machen.

5. Primärreaktionen mit einfachem Bindungsbruch

Die im folgenden diskutierten Primärprozesse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Reaktionen, die in

²⁰ B. S. RABINOVITCH u. J. H. CURRENT, J. Chem. Phys. **35**, 2250 [1961].

²¹ W. A. CHUPKA u. M. KAMINSKY, J. Chem. Phys. **35**, 1991 [1961].

²² J. D. MORRISON, Rev. Pure Appl. Chem. **5**, 22 [1955].

1 Nr.	2 Angenommene Reaktion	3 ΔAP (eV)	4 Lit.	5 ϵ_0 (eV)				
Äthan								
1	$C_2H_6^+ \rightarrow C_2H_5^+$	1,09	1, 2, 3	—				
2	$C_2H_6^+ \rightarrow C_2H_4^+$	0,50	1, 3	—				
3	$C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_3^+$	2,38	1, 3	—				
4	$C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_2^+$	2,9	1	—				
Propan								
5	$C_3H_8^+ \rightarrow C_3H_7^+$	0,48	2, 4, 6	0,52				
6	$C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_6^+$	0,95	2, 4	0,60				
7	$C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5^+$	2,1	4	2,7				
8	$C_3H_6^+ \rightarrow C_3H_4^+$	2,4	4	4,0				
9	$C_3H_5^+ \rightarrow C_2H_5^+$	0,86	2, 4	0,79				
10	$C_3H_8^+ \rightarrow C_2H_4^+$	0,61	2, 4	0,58				
11	$C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_3^+$	2,9	4	3,5				
12	$C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_2^+$	2,2	4	3,3				
Butan								
n-	i-	n-	i-	n-				
13	23	$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_4H_9^+$	1,64	1,21	2, 3	2, 3	—	—
14	24	$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_4H_8^+$	1,34	—	2	—	—	—
15	25	$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+$	0,39	0,47	2, 3, 5, 6	2, 3, 5, 6	0,40	0,40
16	26	$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_6^+$	0,30	0,23	2, 3, 5, 6	2, 3, 6	0,41	0,25
17	27	$C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5^+$	2,22	2,45	2, 3, 5	3, 5	2,75	2,30
18	28	$C_3H_6^+ \rightarrow C_3H_4^+$	—	—	—	—	—	—
19	29	$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_2H_5^+$	1,58	3,3	2, 3	2, 3	0,92	1,32
20	30	$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_2H_4^+$	1,07	2,31	2, 3	2, 3	0,50	0,90
21	31	$C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_3^+$	2,43	1,9	2, 3	3	4,00	4,00
22	32	$C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_2^+$	—	—	—	—	—	—

Tab. 1. Differenzen der Auftrittspotentiale (ΔAP).

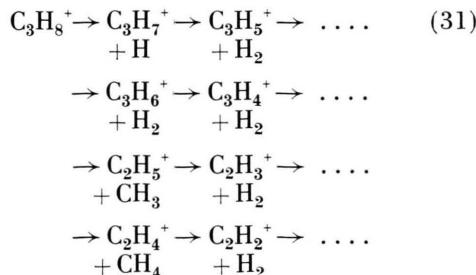
Spalte 3: Ungewogene Mittelwerte der in Spalte 4 angegebenen Literaturwerte. Spalte 4: ¹ J. A. HIPPLE, Phys. Rev. **53**, 530 [1938]. ² J. J. MITCHELL u. F. F. COLEMAN, J. Chem. Phys. **17**, 44 [1949]. ³ D. P. STEVENSON u. J. A. HIPPLE, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1588 [1942]. ⁴ J. DELFOSSE u. W. BLEAKNEY, Phys. Rev. **56**, 256 [1939]. ⁵ R. E. FOX u. A. LANGER, J. Chem. Phys. **18**, 460 [1950]. ⁶ B. STEINER, C. F. GIESE u. M. G. INGHAM, J. Chem. Phys. **34**, 189 [1961]. Spalte 5: Innere Aktivierungsenergien nach einem Vorschlag von VESTAL, WAHRHAFTIG und JOHNSTON ¹³.

die C_1 hineinführen, sind prinzipiell weggelassen, da bei verschiedenen Anfangsenergieverteilungen der C_1 Andeutungen einer Struktur auch in der als quasithermisch bezeichneten Ionengruppe vorliegen (siehe II).

Die Übergangsenergien in Spalte 3 wurden mit Hilfe der Beziehung (5) aus den mittleren Anfangsenergien \bar{E} (II, Tab. 3) berechnet. Die Werte für $E^* - \epsilon_0$ in Spalte 4 wurden auf 3 verschiedene Weisen ermittelt:

a) Formel (28) in Verbindung mit Tab. 1. Ein Beispiel soll dies erläutern:

Das Zerfallsschema von Propan nehmen wir in der bekannten vereinfachten Form an:



Im Hinblick auf Formel (28) ist $C_3H_8^+$ immer das X^+ -Ion. Unter Y^+ wird jeweils $C_3H_7^+$, $C_3H_6^+$, $C_2H_5^+$ und $C_2H_4^+$ verstanden und unter Z^+ entsprechend $C_3H_5^+$... usw. Im Falle der primären Reaktion $C_3H_8^+ \rightarrow C_2H_7^+$ (Nr. 5 in Tab. 1) ist also mit $AP(Z^+) - AP(Y^+)$ der Ausdruck ΔAP für die Folgereaktion $C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5^+$ gemeint (Nr. 7 in Tab. 1). Die Differenzen ΔAP (Tab. 1) wurden nicht aus dem jeweiligen Mittelwert der von verschiedenen Autoren gemessenen AP -Werten berechnet, sondern es wurden nur direkt gemessene ΔAP -Werte der Literatur entnommen und diese ungewogen gemittelt (Spalte 3, Tab. 1).

b) An Stelle der ΔAP -Werte wurde ein von VESTAL, WAHRHAFTIG und JOHNSTON vorgeschlagener Satz von ϵ_0 -Werten benutzt ¹³.

c) $E^* - \epsilon_0$ wurde aus den von CHUPKA und KAMINSKY ²¹ gemessenen zweiten Ableitungen der Ionisierungskurven der betreffenden Produkt-Ionen ermittelt.

Für die Butane liegen bisher keine Daten für die Berechnung von $E^* - \epsilon_0$ (Reaktion 13 bzw. 23 in Tab. 2) vor. Einen ungefähren Wert erhält man aus Gl. (28),

1 Nr.	2 Angenommene Reaktion	3 \bar{E} (eV)	4 $E^* - \varepsilon_0$ (eV)			5 ${}^{st}\bar{E}_{kl}$ (eV)			6 ${}^{st}\bar{E}_{MR}$ (eV)			7 ΔE_0 (eV)	8 aE (eV) a b
			a	b	c	a	b	c	a	b	c		
Äthan, $n = 18$													
1	$C_2H_6^+ \rightarrow C_2H_5^+$	0,38	1,2	—	—	0,066	—	—	—	—	—	—	0,21
2	$\rightarrow C_2H_4^+$	0,45	1,4	—	—	0,081	—	—	—	—	—	—	0,29
Propan, $n = 27$													
5	$C_3H_8^+ \rightarrow C_3H_7^+$	0,18	1,0	1,3	1,1	0,039	0,050	0,039	0,11	0,12	0,11	—	—
6	$\rightarrow C_3H_6^+$	0,65	1,2	2,0	1,8	0,044	0,074	0,067	0,11	0,14	0,14	—	0,13
9	$\rightarrow C_2H_5^+$	0,12	1,4	1,7	2,1	0,054	0,065	0,077	0,12	0,14	0,15	—	—
10	$\rightarrow C_2H_4^+$	0,09	1,1	1,6	1,3	0,041	0,061	0,045	0,11	0,13	0,12	0,23	0,38
n-Butan, $n = 36$													
13	$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_4H_9^+$	0,37	$\leq 2,0^{+ \pm}$	—	—	$\leq 0,06$	—	—	$\leq 0,12$	—	—	—	—
14	$\rightarrow C_4H_8^+$	0,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$0,19^{+/-0,38^{**}}$	$1,2^{+1,7^{**}}$
15	$\rightarrow C_3H_7^+$	0,10	1,1	1,4	1,6	0,031	0,038	0,045	0,095	0,10	0,11	—	—
16	$\rightarrow C_3H_6^+$	0,14	—	1,3	1,1	—	0,038	0,031	+	0,10	0,095	—	0,20
19	$\rightarrow C_2H_5^+$	0,12 ₅	1,2	2,0	2,5	0,034	0,056	0,071	0,098	0,11	0,13	—	—
20	$\rightarrow C_2H_4^+$	0,12	—	2,1	2,1	—	0,060	0,059	—	0,12	0,12	0,82	0,25
i-Butan, $n = 36$													
23	$C_4H_{01}^+ \rightarrow C_4H_9^+$	0,52	$\leq 2,0^{+ \pm}$	—	—	$\leq 0,06$	—	—	$\leq 0,12$	—	—	—	—
24	$\rightarrow C_4H_8^+$	1,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$-0,20^{+ \pm}$	—
25	$\rightarrow C_3H_7^+$	0,12	1,2	1,1	—	0,034	0,032	—	0,098	0,096	—	—	—
26	$\rightarrow C_3H_6^+$	0,08 ₉	—	1,3	—	—	0,038	—	—	0,10	—	—	0,07
29	$\rightarrow C_2H_5^+$	0,18 ₅	0,9 ₅	2,0	—	0,026	0,056	—	0,090	0,12	—	—	0,30
30	$\rightarrow C_2H_4^+$	0,17	—	2,1	—	—	0,060	—	—	0,12	—	0,96	1,3
													(-0,06)

Tab. 2. Primärreaktionen.

Spalte 3: Übergangsentnergie. Spalte 4: $(E^* - \varepsilon_0)$; a — nach Gl. (28), ΔAP nach Spalte 3, Tab. 1; b — an Stelle von ΔAP wurde ε_0 Spalte 5, Tab. 1 benutzt; c — berechnet aus der zweiten Ableitung der Ionisierungskurve des Produkt-Ions²¹. Spalte 5: Statistische Energie nach klassischem Formalismus Gl. (22); die Werte in den Unterspalten a, b, c wurden unter Benutzung der in den entsprechenden Unterspalten a, b, c in Spalte 4 angegebenen $(E^* - \varepsilon_0)$ -Werten berechnet. Spalte 6: Halbklassische Berechnung von ${}^{st}\bar{E}$ nach Gl. (26). Spalte 7: Reaktionswärme für 0 °K. Berechnung aus den von ROSSINI und Mitarbeitern²³ angegebenen Bildungswärmern und den von WATANABE und Mitarbeitern²⁴ angegebenen Ionisierungsentgien. Spalte 8: Äußere Aktivierungsenergie aE nach Gl. (33).

a) Als innere Aktivierungsenergie ε_0 wurde ΔAP Tab. 1, Spalte 3, benutzt. b) ε_0 nach VESTAL, WAHRHAFTIG und JOHNSTON¹³.

* Als Produkt-Ion wurde $CH_2=CH-CH_2-CH_3^+$ angenommen.

** Produkt-Ion: trans $CH_3-CH=CH-CH_3^+$. † Produkt-Ion: $CH_2=C(CH_3)_2^+$. ‡ Abschätzung siehe Text, Abschnitt 5.

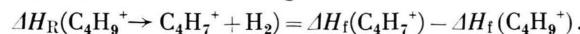
²³ Zum Beispiel: F. D. ROSSINI u. a., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh 1953.

²⁴ K. WATANABE, T. NAKAYAMA u. J. MOTTI, Final Report on Ionization Potentials of Molecules by a Photoionization Method, University of Hawaii 1959.

wenn man näherungsweise ansetzt:

$$\Delta AP \approx \Delta H_R + {}^aE. \quad (32)$$

Für die Reaktionswärmen gilt:



Wir entnehmen die Bildungswärmen der Ionen $C_4H_9^+$ und $C_4H_7^+$ der Zusammenstellung von FIELD und FRANKLIN²⁵, wobei wir für $C_4H_9^+$ den niedrigeren Wert von 166 kcal/mol benutzen. Dieser Wert ist dem tertiären Ion zuzuordnen, das bei i-Butan zu erwarten ist. Bei n-Butan wird möglicherweise das sekundäre Ion gebildet, das im Vergleich zum tertiären eine etwas größere Bildungswärme ΔH_f hat. Beschränken wir uns im folgenden auf eine obere Grenze von ΔH_R , so ist es berechtigt, für $\Delta H_f(C_4H_9^+)$ den niedrigeren Wert zu benutzen. Über die Strukturen von $C_4H_7^+$ ist nichts bekannt.

Für die Reaktionswärme folgt damit

$$\Delta H_R \leq 1,7 \text{ eV}.$$

Die äußere Aktivierungsenergie sollte nach (18) etwa gleich ${}^uE - {}^{st}E$ sein. Wie wir im nächsten Abschnitt noch sehen werden, ist sie im Falle der H_2 -Abspaltung deutlich größer als die Übergangsenergie. Wir setzen daher sicherheitshalber ${}^aE \leq 2 {}^uE$ und entnehmen die uE -Werte der Tab. 4 zu etwa 1 eV. Damit erhalten wir

$$E^* - \varepsilon_0 \approx \Delta AP/2 \leq 2 \text{ eV}.$$

Aus den Zahlenangaben der Spalte 4 wurden die mittleren statistischen Energien einmal nach der klassischen Formel (22) (Spalte 5) und nach der halbklassischen Formel (26) (Spalte 6) berechnet. Die Unterteilungen a, b, c beziehen sich jeweils auf die 3 Methoden der $E^* - \varepsilon_0$ -Berechnung in Spalte 4.

Zunächst sollen die Reaktionen diskutiert werden, bei denen eine einzelne Bindung ohne jede Bindungs-umlagerung (rearrangement) aufbricht. Es handelt sich dabei entweder um den Bruch einer (C–C)-Bindung (Reaktionen 9, 15, 19 und 25) oder um den Bruch einer (C–H)-Bindung (Reaktionen 1, 5, 13 und 23). Bei diesen Reaktionstypen ist zu erwarten, daß ${}^aE = 0$ bzw. „sehr klein“ ist. Es sollte also gelten ${}^uE \approx {}^{st}E$.

Für die Reaktionen 9, 15, 19 und 25 [Bruch einer (C–C)-Bindung] ist ${}^{st}E_{kl}$ wesentlich kleiner als die gemessenen uE -Werte. Um Gleichheit zwischen uE und ${}^{st}E$ zu erhalten, muß die Zahl n der Freiheitsgrade ersetzt werden durch ein n_{eff} , das etwa um einen Faktor 0,5 bis 0,3 kleiner ist als n . Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen unserer Zugrundelegung des klassischen Formalismus.

Bei der Berechnung von ${}^{st}E_{MR}$ nach (26) haben wir beim Propan-Ion eine Nullpunktenergie $E_z = 1,9$ eV und bei den beiden Butan-Ionen $E_z = 2,3$ eV angenommen²⁶.

Damit ergeben sich Werte für ${}^{st}E_{MR}$ (Spalte 6, Tab. 2) in der Größenordnung von 0,1 eV, die recht gut mit den gemessenen Übergangsenergien uE übereinstimmen.

Im Hinblick auf den einfachen Bruch einer (C–C)-Bindung werden also die Aussagen der statistischen Theorie durch das Experiment im wesentlichen bestätigt.

Im Gegensatz hierzu sind die beim Bruch einer (C–H)-Bindung (Reaktionen 1, 5, 13 und 25) beobachteten Übergangsenergien größer als die von der Theorie vorausgesagten statistischen Energien.

Um den letzteren Befund durch bloße Meßfehler zu erklären, müßte die Übergangsenergie zu groß oder $E^* - \varepsilon_0$ in Tab. 2 zu klein angegeben sein. Einigen Aufschluß über mögliche Meßunsicherheiten dürfte ein Vergleich der Resultate verschiedener Experimentatoren bringen. In Tab. 3 sind in den Spalten c, d und e Übergangsenergien zusammengestellt, die an der Bundesanstalt unter verschiedenen Betriebsbedingungen und zu verschiedenen Zeiten ermittelt wurden. Die Werte in den Spalten a und b stammen von einer anderen Arbeitsgruppe, die vollständig unabhängig von uns, jedoch ebenfalls mit der Ablenkmethode gearbeitet hat. Die Daten stimmen im allgemeinen recht gut überein. Die zur Reaktion 5 gehörigen Werte zeigen die größten Streuungen. Das ist kein Wunder, da von den 0,2 eV Gesamtenergie nur 1/44, d. h. also nur ca. 4 mV, auf das beobachtete Produkt-Ion $C_3H_7^+$ übertragen werden.

Die Unsicherheit der in Tab. 2 mitgeteilten Übergangsenergien für die Reaktionen 1, 5, 13 und 23 schätzen wir auf ca. $\pm 30\%$. Die Unterschiede zwischen den gemessenen Übergangsenergien uE und den berechneten statistischen Energien ${}^{st}E$ liegen in allen Fällen außerhalb dieser Grenzen.

Für $E^* - \varepsilon_0$ existieren nur für die Reaktion 5 zuverlässige Angaben (Tab. 2, Spalte 4). Nach drei verschiedenen Methoden ergeben sich recht gut übereinstimmende Zahlenwerte zwischen 1,0 und 1,3 eV. Eine zusätzliche Information liefern die von PETTERSSON und LINDHOLM²⁷ bei Ladungsaustauschreaktionen an Propan beobachteten Zerfallswahrscheinlichkeiten des Propan-Ions, aus denen sich für die Reaktionen 5 und 9 ebenfalls $E^* - \varepsilon_0$ berechnen lässt. Die so ermittelten Zahlenwerte stimmen praktisch mit den in Spalte 4 c, Tab. 2, angeführten Daten überein.

angegebenen mittleren Eigenfrequenzen der Übergangszustände berechnet.

²⁵ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York 1957, Tab. 45.

²⁶ Die Werte $E_z(\text{Propan}) = 1,9$ eV und $E_z(\text{Butan}) = 2,3$ eV wurden aus den von VESTAL, WAHRHAFTIG und JOHNSTON¹³

²⁷ E. PETTERSSON u. E. LINDHOLM, Arkiv Fysik **24**, 49 [1963].

Nr.	Angenommene Reaktion	a	\bar{E} b	(eV) c	d	e
5	$\text{C}_3\text{H}_8^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{H}$	0,14	0,34	0,12	0,20	0,18
6	$\rightarrow \text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{H}_2$	0,78	0,67	0,65	0,75	0,65
9	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_3$	0,11	0,12	0,11	0,12	0,12
10	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{CH}_4$	—	0,09	0,08	0,09	0,09
15	$\text{n-C}_4\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{CH}_3$	—	0,094	—	—	0,10
16	$\rightarrow \text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{CH}_4$	—	0,15	—	—	0,14

Tab. 3. Vergleich gemessener Übergangsenergien.

a) H. EHRHARDT, Dissertation, Bonn 1959. — b) J. BRACHER, Diplomarbeit, Bonn 1961. — c, d) R. FUCHS u. R. TAUBERT, 1959—61, unveröffentlicht. — e) R. FUCHS u. R. TAUBERT¹, II.

Die Werte in den Spalten a . . . d wurden aus den Halbwertsbreiten der Intensitätsverteilungen unter der Annahme einer Verteilungsform $WE = \text{const} \cdot \sqrt{E} \exp(-E/\text{const})$ berechnet; die Werte in Spalte e wurden durch die in II, Abschnitt 4, beschriebene „Fünfermittelung“ gewonnen.

Für die Butane existieren keine direkten Meßergebnisse. Die Abschätzung nach (32) ist jedoch so großzügig ausgelegt, daß an den damit festgelegten Ausschließungsgrenzen kein Zweifel bestehen kann.

Der Befund, daß beim (C—H)-Bruch mehr Übergangsenergie frei wird, als theoretisch vorausgesagt, ist daher als tatsächlicher Effekt anzusehen. Dieser Effekt kann verschiedene Ursachen haben:

1. Nach Überschreiten des Übergangszustandes wird die translatorische Energie auf Kosten der Schwingungsenergie über das durch sE gegebene Maß hinaus vergrößert [Gl. (17b)].

2. Plausibler erscheint uns die andere Interpretation, daß nämlich keine vollständige Energieverteilung zwischen Anregung und Primärzerfall möglich ist. Dabei bleibt zunächst offen, ob die statistische Modellvorstellung richtig ist und lediglich auf weniger Freiheitsgrade angewendet werden muß, oder ob überhaupt keine Verteilung stattfindet, der Dissoziationsprozeß also analog zum zweiatomigen Fall abläuft.

3. Genau genommen sind bei einer H-Abspaltung im Falle des Propans 3 verschiedene Möglichkeiten zu unterscheiden:

- Es wird ein sekundäres H-Atom abgespalten,
- Es wird ein primäres H-Atom abgespalten,
- Es wird ein primäres H-Atom abgespalten, das Rest-Ion arrangiert sich aber gleichzeitig zum energetisch tieferliegenden $s\text{-C}_3\text{H}_7^+$.

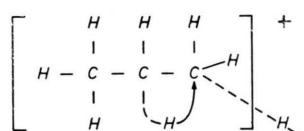


Abb. 6.

Die bei der Berechnung von $E^* - \varepsilon_0$ von uns benutzten Daten beziehen sich alle auf den Prozeß 3 a, der als energetisch günstigster Prozeß am häufigsten auftreten dürfte. Da $n\text{-C}_3\text{H}_7^+$ energetisch höher liegt als $s\text{-C}_3\text{H}_7^+$, sollte gelten

$$\Delta H_R(n\text{-C}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2) < \Delta H_R(s\text{-C}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2),$$

falls C_3H_5^+ in beiden Fällen gleiche Struktur hat. Es ist daher plausibel, daß auch $\Delta AP(n\text{-C}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+)$, $E^* - \varepsilon_0$ und damit sE kleiner sind als bei $s\text{-C}_3\text{H}_7^+$. Daher kann auch das Hinzutreten der Reaktion 3 b zu der unserer Rechnung zugrunde liegenden Reaktion 3 a die im Vergleich zur Theorie überhöhte Übergangsenergie nicht erklären.

Im Falle der Reaktion 3 c schließlich handelt es sich gar nicht um einen einfachen Bindungsbruch, sondern um eine Reaktion mit Bindungsumordnung (rearrangement). Wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, ist in solchen Fällen prinzipiell mit der Existenz äußerer Aktivierungsenergie sE zu rechnen, was eine Erhöhung der Übergangsenergie über das durch die statistische Energie gegebene Maß hinaus zur Folge haben kann. Das Auftreten der Reaktion 3 c würde also eine weitere Erklärungsmöglichkeit für den Befund $\bar{E} > {}^sE$ darstellen.

Bei den Butanen liegen die Verhältnisse ganz entsprechend. Während beim n-Butan ebenfalls mit dem Auftreten der primären und sekundären Strukturen zu rechnen ist, tritt beim i-Butan an die Stelle des sekundären C_4H_9^+ -Ions die tertiäre Struktur. Da $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$ energetisch noch tiefer liegt als $s\text{-C}_4\text{H}_9^+$, könnte damit auch die im Vergleich zum n-Butan noch höhere Übergangsenergie der Reaktion $\text{C}_4\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{H}$ bei i-Butan erklärt werden.

Eine Entscheidung zwischen den Interpretationen 2 und 3 c dürfte durch Messungen an entsprechend deuterierten Propanen und Butanen ermöglicht werden.

6. Primärreaktionen mit Umlagerung

Bei den restlichen in Tab. 2 aufgeführten primären Zerfällen handelt es sich um Reaktionen, bei denen eine Umlagerung von Bindungen stattfindet. So kann z. B. das bei den Reaktionen 2, 6, 14 und 24 entstehende H_2 -Molekül nicht durch einfachen Bindungsbruch entstehen – es muß während des Zerfalls eine neue, zunächst nicht vorhandene ($H - H$)-Bindung geschaffen werden. Nimmt man in erster Näherung an, daß hier ein zeitliches Nacheinander in dem Sinne vorliegt, daß zuerst 2 ($C - H$)-Bindungen aufbrechen und danach eine ($H - H$)-Bindung neu entsteht, so würde man als innere Aktivierungsenergie ε_0 die Summe zweier ($C - H$)-Bindungsenergien erwarten und als äußere Aktivierungsenergie die Wasserstoff-Dissoziationsenergie. In Wirklichkeit ist die Grenze zwischen beiden Teilprozessen natürlich mehr oder weniger verwischt, so daß die tatsächliche äußere Aktivierungsenergie aE kleiner ist als der eben genannte Betrag oder überhaupt ganz verschwindet. In jedem Falle ist aber mit der Existenz einer äußeren Aktivierungsenergie bei allen Umlagerungsreaktionen zu rechnen.

Aus Abb. 4 läßt sich die Beziehung

$$^aE = \varepsilon_0 - \Delta E_0 \quad (33)$$

ablesen. Dabei ist ΔE_0 die Änderung des inneren Energieinhaltes am Nullpunkt der absolut. Temperatur. ΔE_0 kann aus thermodynamischen Daten²³ und unter Benutzung der von WATANABE und Mitarbeitern²⁴ angegebenen Ionisierungsenergien recht zuverlässig berechnet werden. ε_0 wird wieder mit Hilfe von (29) aus den in Tab. 1 angegebenen ΔAP -Werten berechnet. Damit ergeben sich die in Tab. 2, Spalte 8 angeführten Werte für aE .

Die größten aE -Werte finden sich für die H_2 -Abspaltung in Propan und n-Butan. In Übereinstimmung damit gehören zu diesen Reaktionen (Nr. 6 und 14) auch die größten gemessenen Übergangsenergien. Für i-Butan (Reaktion 24) findet sich eine noch etwas größere Übergangsenergie, die wir in Analogie zum n-Butan ebenfalls als äußere Aktivierungsenergie interpretieren, obwohl kein Vergleichswert für aE zur Verfügung steht.

Für die Reaktionen 6 und 14 ist die gemessene Übergangsenergie wesentlich kleiner als die errechnete äußere Aktivierungsenergie, während aE nach der naiven Formel (18) um den Betrag der statistischen Energie sE größer sein sollte als aE .

Die Beziehung (18) beruht aber auf der spekulativen Annahme, daß aE wenigstens im Mittel vollständig zur Übergangsenergie beiträgt. Nimmt man die berechneten aE -Werte als zuverlässig an, so muß aus unserem Befund $^aE < ^sE$ geschlossen werden, daß in Wirklichkeit nur ein Teil von aE als Translationsenergie zur Verfügung steht, während der Rest in Schwingungs- oder Rotationsenergie der entstehenden Bruchstücke umgewandelt wird.

Mit dem Auftreten von Rotationsenergie ist dann zu rechnen, wenn die Kraftrichtung des gesamten Zerfalls nicht gleichzeitig durch die Schwerpunkte der beiden entstehenden Bruchstücke geht (nichtzentraler Zerfall). Bei Kettenmolekülen ist zweifellos das Auftreten dergleichen nichtzentraler Zerfälle zu erwarten. Eine einfache klassische Abschätzung zeigt aber, daß von der insgesamt freigesetzten kinetischen Energie maximal ein Anteil von der Größe $3 \Delta m/M$ (in diesem Falle also: $\Delta m = 2$, M = Masse des Olefin-Ions) in Rotationsenergie umgesetzt werden kann, was bei Propan und Butan weniger als 15% ausmacht, so daß der Rotationsanteil in der hier diskutierten Näherung vernachlässigt werden kann. Immerhin ist es auffällig, daß die H_2 -Abspaltung bei i-Butan verglichen mit n-Butan zu einer etwas größeren Übergangsenergie führt. Das könnte dadurch erklärt werden, daß bei i-Butan die Zerfälle weniger exzentrisch verlaufen als bei n-Butan, so daß bei i-Butan der Rotationsanteil kleiner sein dürfte.

Von den noch nicht besprochenen Umlagerungsreaktionen 10, 16, 20, 26, 29 und 30 zeigen einen deutlichen Effekt nur die Gerüstumlagerungen 29 und 30 in i-Butan.

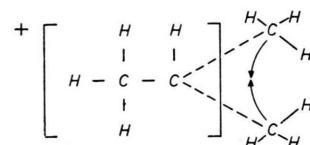


Abb. 7.

Der Anteil äußerer Aktivierungsenergie an der Übergangsenergie dieser Prozesse ist im Vergleich zu den H_2 -Abspaltungen jedoch relativ klein – weniger als 0,1 eV bei den Reaktionen 29 und 30 gegenüber 0,5 – 1 eV bei den Reaktionen 6, 14 und 24.

Daß es sich bei den Reaktionen 29 und 30 tatsächlich um Gerüstumlagerungen handelt, ist aus

Angenommene Reaktion	Übergangsenergie \ddot{E} (eV)			
	Äthan	Propan	n-Butan	i-Butan
$\text{C}_4\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9^+$	—	—	0,37	0,52
$\text{C}_4\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8^+$	—	—	0,96	1,0
$\text{C}_4\text{H}_9^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^+$	—	—	0,90	0,94
$\text{C}_4\text{H}_8^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6^+$	—	—	1,0	1,2
$\text{C}_4\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5^+$	—	—	1,3	1,4
$\text{C}_4\text{H}_6^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4^+$	—	—	1,1	1,3
$\text{C}_4\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3^+$	—	—	1,2	1,1
$\text{C}_4\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2^+$	—	—	0,93	0,78
$\text{C}_4\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}^+$	—	—	0,87	0,46
$\text{C}_4\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_3^+$	—	—	(0,2)	(0,30)
$\text{C}_3\text{H}_8^+, \text{C}_4\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^+$	—	0,18	0,10	0,12
$\text{C}_3\text{H}_8^+, \text{C}_4\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6^+$	—	0,65	0,14	0,09
$\text{C}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+$	—	0,78	1,0	1,2
$\text{C}_3\text{H}_6^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4^+$	—	1,1	3,0	3,2
$\text{C}_3\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+$	—	1,7	3,0	3,3
$\text{C}_3\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2^+$	—	1,5	2,7	2,8
$\text{C}_3\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}^+$	—	1,0	2,7	2,1
$\text{C}_3\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_3^+$	—	—	(2,3)	(2,9)
$\text{C}_2\text{H}_6^+, \text{C}_3\text{H}_8^+, \text{C}_4\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+$	0,38	0,12	0,13	0,18
$\text{C}_2\text{H}_6^+, \text{C}_3\text{H}_8^+, \text{C}_4\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+$	0,45	0,09	0,12	0,17
$\text{C}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+$	0,96	1,2	1,8	0,92
$\text{C}_2\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+$	0,97	3,5	3,8	4,1
$\text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}^+$	1,3	3,2	1,9	2,2
$\text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_2^+$	1,8	(2,9)	—	—

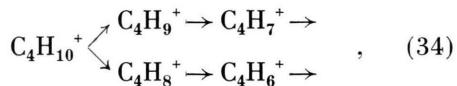
Tab. 4. Übergangsenergien für höhere Zerfallsstufen nach Schema (35).

energetischen Gründen plausibel. In der Nähe des Auftrittspotentials folgt dies auch direkt aus dem Auftrittspotential selbst.

Der Platzwechsel eines H-Atoms im Verein mit einem (C – C)-Bruch (Reaktionen 10, 16, 20, 26) hat praktisch keinen Einfluß auf die Übergangsenergie.

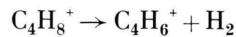
7. Sekundäre und höhere Zerfallsstufen

Um die Übergangsenergien für höhere Zerfallsstufen berechnen zu können, muß zunächst das Zerfallsschema genau bekannt sein. Das dürfte für die C_{\max} der Fall sein: Das Schema besteht aus zwei parallelen Reihen, bei Butan z. B.



wobei jeder einzelne Schritt (bis auf den ersten Schritt der oberen Zerfallsreihe) in der Abspaltung eines H_2 -Moleküls besteht.

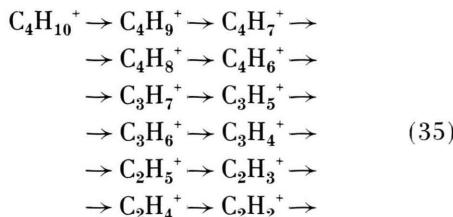
Zusätzlich zur Frage nach dem Zerfallsschema erhebt sich aber das Problem der tatsächlichen Anfangsenergie des jeweiligen Ausgangsions. Als Beispiel sei die Reaktion



in der unteren Zeile von (34) betrachtet. Um mit Hilfe der Beziehung (5) die Übergangsenergie für diese Reaktion berechnen zu können, müssen die Anfangsenergien von C_4H_8^+ und C_4H_6^+ bekannt sein. Hierbei taucht eine prinzipielle Schwierigkeit auf: Gemessen werden kann nur die Anfangsenergie derjenigen C_4H_8^+ -Ionen, die nicht mehr weiter zerfallen und tatsächlich als C_4H_8^+ -Ionen beobachtet werden. In die Beziehung (5) muß aber die Anfangsenergie für die C_4H_8^+ -Ionen eingesetzt werden, die gerade noch bis zum C_4H_6^+ zerfallen. Diese weiterzerfallenden C_4H_8^+ -Ionen müssen aus Molekül-Ionen entstanden sein, die im Mittel eine wesentlich höhere Anregungsenergie E^* besessen haben als die Molekül-Ionen, die lediglich bis zum C_4H_8^+ zerfallen. Es ist daher zu erwarten, daß die Anfangsenergie der weiterer Zerfälle fähigen C_4H_8^+ -Ionen größer ist als die Anfangsenergie der beobachteten C_4H_8^+ -Ionen.

Nimmt man nun an, daß der Beitrag der statistischen Energie sE zur Übergangsenergie vernachlässigt werden kann gegenüber dem aE -Beitrag, der für eine bestimmte Reaktion für alle Ionen etwa gleich sein sollte, so ist in erster Näherung auch die Übergangsenergie für beobachtete und weiterzerfallende Fragmente gleich. Die Übergangsenergien werden damit auch für höhere Zerfallsstufen berechenbar.

Versuchsweise erweitern wir das Schema (34), das in allen C_i die zu (34) analoge Form habe, die sich für Butan wie folgt schreibt:



Unter diesen Voraussetzungen errechnen sich aus den mittleren Energien \bar{E} (II, Tab. 3) mit (5) die in Tab. 4 aufgeführten Übergangsgenergien.

Beschränken wir uns zunächst nur auf die C_{\max} , so läßt sich aus Tab. 4 ablesen, daß bei der H_2 -Abspaltung durchweg $0,5 - 1,5$ eV Übergangsgenergie frei werden, die wir im wesentlichen als äußere Aktivierungsenergie aE interpretieren. Während aber z. B. die Reaktion $C_3H_6^+ \rightarrow C_3H_4^+$ in der C_{\max} von Propan eine Übergangsgenergie von 1,1 eV aufweist, springt die errechnete Übergangsgenergie für die gleiche Reaktion in den Butanen auf über 3 eV. Der analoge Effekt ist in der C_2 für die angenommenen Reaktionen

$C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_2^+ + H_2$ und $C_2H_3^+ \rightarrow C_2H^+ + H_2$ zu beobachten.

Für diesen Effekt bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten an:

1. Die Ionen $C_2H_4^+$ bzw. $C_3H_6^+$ usw. befinden sich in verschiedenen Zuständen, je nachdem ob sie der C_{\max} angehören oder nicht.

2. Das Schema (35), das der Berechnung der Übergangsgenerien Tab. 4 zugrunde liegt, ist falsch.

Behält man das Zerfallsschema (35) zunächst bei, so müßten die Übergangsgenerien von $3 - 4$ eV im Rahmen eines statistischen Modells als äußere Aktivierungsenergie interpretiert werden. Die Annahme so hoher äußerer Aktivierungsenergien wird jedoch durch unsere bisherigen Kenntnisse nicht gerechtfertigt. Es liegt daher nahe, das Schema (35) abzuändern. Nimmt man an, daß z. B. $C_2H_2^+$ in Propan bzw. Butan aus $C_3H_6^+$ bzw. $C_4H_8^+$ durch CH_4 - bzw. C_2H_6 -Abspaltung entsteht (und nicht durch die in Tab. 4 angenommene Reaktion $C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_2^+ + H_2$), so würden sich für diese Prozesse Übergangsgenerien von $0,7 - 0,8$ eV ergeben. Diese Werte mögen auf den ersten Blick plausibler erscheinen als die in Tab. 4 angegebenen Werte von über 3 eV. Im Vergleich zur primären CH_4 - bzw. C_2H_6 -Abspaltung ($^aE \approx 0,1$ eV) aber erscheinen auch 0,7 eV noch zu hoch.

Eine befriedigende Interpretation der beobachteten Anfangsenergien kann im Rahmen unserer bisherigen Anschauungen also nur für die aus Primärprozessen stammenden Fragment-Ionen und im übrigen für die Ionen der jeweiligen C_{\max} gegeben werden.

Ich danke Herrn Dr. R. FUCHS für viele kritische Diskussionen und die Hilfe bei der Auswertung der Messungen. Herrn Prof. C. E. KLOTS möchte ich für einige wertvolle Hinweise und Diskussionen ebenfalls herzlich danken.