

Chemische Reaktionskinematik

VI. Komplex- und Stripping-Mechanismus der Reaktion
 $\text{CD}_4^+ + \text{CD}_4 \rightarrow \text{CD}_5^+ + \text{CD}_3$

A. DING, A. HENGLEIN und K. LACMANN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Strahlenchemie Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. 23 a, 779–780 [1968]; eingegangen am 27. März 1968)

Die Protonenübertragung von ionisiertem auf neutrales Methan war eine der ersten Reaktionen, für die die Bildung eines Komplexes bei kleiner translatorischer Energie des einfallenden Ions und ein Stripping-Mechanismus bei hoher Energie gefordert wurden¹. Im ersteren Fall wird der Komplex C_2H_5^+ gebildet, der weitgehend isotrop im Schwerpunktsystem in die Produkte zerfällt, im letzteren Fall springt das Proton über, ohne daß ein Impuls zwischen den übrigen Atomen der Stoßpartner, insbesondere den schweren Kohlenstoffatomen, übertragen wird. Das Stripping-Modell ist inzwischen für H-Atom-Übertragungen vom Typ $\text{X}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{XH}^+ + \text{H}$ ($\text{X}^+ = \text{Ar}^+, \text{N}_2^+, \text{CO}^+$) durch Messung der Geschwindigkeitsverteilung des Produkt-Ions eingehend untersucht worden^{2,3}. Die Bildung eines Komplexes bei der Reaktion $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$ unterhalb 1,5 eV ist durch Flugzeitmessung bestätigt worden⁴. Isotopie-Effekte, die bei dieser Reaktion auftreten, sind ebenfalls durch den Übergang Komplex \rightarrow Stripping mit steigender Ionenenergie zu erklären⁵.

Das Spektrum der translatorischen Energie in der Vorwärtsrichtung des CD_5^+ -Ions aus der Reaktion $\text{CD}_4^+ + \text{CD}_4 \rightarrow \text{CD}_5^+ + \text{CD}_3$ wurde folgendermaßen bestimmt: Deuteriertes Methan wurde durch Elektronenstoß im Hochvakuum ionisiert, die Ionen auf 70 eV beschleunigt und dann durch ein zehnstufiges Elektroden- bzw. Linsensystem auf die gewünschte Energie im eV-Bereich abgebremst. Die letzte Elektrode dieses Systems stellte die in Abb. 1 mit B_1 bezeichnete linke Wand des Stoßraumes dar, der CD_4 unter einem Druck von 10^{-3} Torr enthält. Nur solche Produkt-Ionen gelangten normalerweise durch die Austrittsblende B_2 des Stoßraumes und durch die Blende B_3 , die unter einem Winkel von weniger als $\pm 5^\circ$ im Laborsystem gestreut wurden; Ionen, die den Stoßraum unter einem größeren Winkel zur Vorwärtsrichtung verließen, liefen gegen die folgende Blende B_3 an, wie durch die gestrichelte Linie in Abb. 1 gezeigt wird. Legte man jedoch eine Spannung U_1 (ca. 10 Volt) zwischen B_2 und B_3 an, gelangten auch stärker gestreute Ionen durch die Blende B_3 ; die ausgezogenen Linien in Abb. 1 zeigen die Bahnen solcher Ionen. Zwischen den Metallgittern G_1 und G_2 wurden die Ionen durch die Spannung U_2 abgebremst und zwischen G_2 und G_3 durch U_3 auf ca. 40 eV beschleunigt. Die Massenanalyse geschah danach

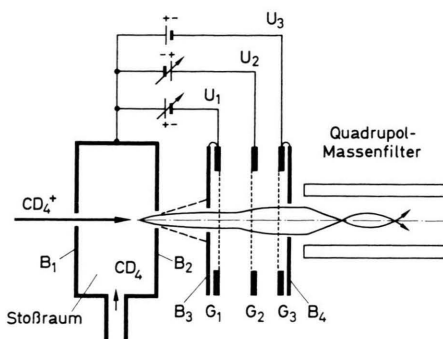


Abb. 1. Blenden- und Gitteranordnung nach dem Stoßraum zur Messung der Energieverteilung in Vorwärtsrichtung.

mit einem Quadrupol-Massenfilter. Die Ionen trafen schließlich auf einen Sekundärelektronenvervielfacher auf; die erzeugten Impulse wurden mit einem Zählverstärker zeitlich integriert. Durch Messung des Ionenstroms als Funktion der Spannung U_2 erhielt man die integrale Verteilung der translatorischen Energie in Vorwärtsrichtung; die so entstandenen Kurven wurden anschließend differenziert. Die Methode ist geeignet, um Produkt-Teilchen nachzuweisen, die keine zu große Bewegungskomponente senkrecht zur Vorwärtsrichtung erhalten haben; d. h. im wesentlichen werden Ionen registriert, die durch Stripping oder über einen Komplex, bei dessen isotropem Zerfall wenig translatorische Energie frei wird, gebildet werden.

Abb. 2 zeigt die Energiespektren für das Primär- und das Produkt-Ion bei einer translatorischen Energie E_1 des einfallenden CD_4^+ -Ions von 7 und 4 eV.

Bei $E_1 = 7$ eV erscheint eine Bande des Produkt-Ions bei 6,3 eV, d. h. an der Stelle für Spektator-Stripping:

$$E = \frac{M(\text{CD}_4)}{M(\text{CD}_5)} \cdot E_1 \quad (M: \text{Masse}).$$

Eine zweite Bande ist bei 1,8 eV zu beobachten, was bei Bildung eines intermediären Komplexes zu erwarten wäre:

$$E = \frac{M(\text{CD}_5)}{4 M(\text{CD}_4)} \cdot E_1.$$

Die Intensität der Bande bei 6,3 eV war unabhängig von der Spannung U_1 nach Abb. 1, d. h. es handelt sich um CD_5^+ -Ionen, die mit geringen Ablenkungen zur Vorwärtsrichtung erzeugt werden. Die Bande bei 1,8 eV war nur zu beobachten, wenn U_1 mehrere Volt betrug; es handelt sich hier um CD_5^+ -Ionen, die meist mit Bewegungsenergie senkrecht zur Vorwärtsrichtung entstehen. Durch das Energiespektrum nach Abb. 2 wird zum erstenmal nachgewiesen, daß zwei so extreme Grenzfälle des Stoßvorgangs, wie Komplexbildung und Stripping, gleichzeitig bei einer chemischen Reaktion

¹ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, Z. Naturforsch. 17 a, 452 [1962]; 18 a, 753 [1963].

² A. HENGLEIN, K. LACMANN u. G. JACOBS, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 69, 279 [1965].

³ A. HENGLEIN, Adv. Chem. Ser. 58, 63 [1966].

⁴ L. MATUS, D. J. HYATT u. M. HENCHMAN, J. Chem. Phys. 46, 2439 [1967].

⁵ J. H. FUTRELL u. F. P. ABRAMSON, Adv. Chem. Ser. 58, 107 [1966].



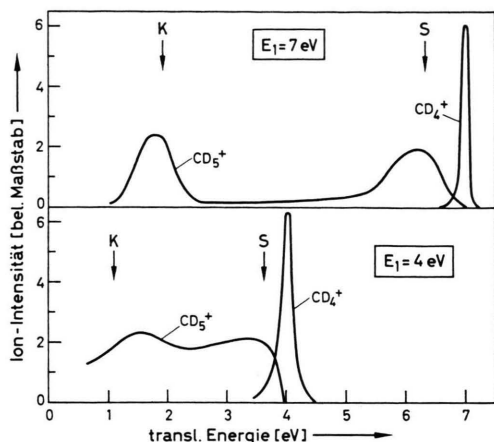


Abb. 2. Energiespektren von Primär- und Sekundär-Ionen bei Energien des einfallenden Ions von 7 und 4 eV (S und K: Bandenlage nach dem Spektator-Stripping bzw. Komplex-Modell).

mit größenordnungsmäßig vergleichbaren Häufigkeiten auftreten können. Mit abnehmender Energie des einfallenden CD_4^+ -Ions werden die beiden Banden immer breiter und gehen allmählich ineinander über; dies erkennt man aus dem Spektrum bei $E_1 = 4$ eV. Dieses Verhalten entspricht dem früher postulierten Übergang Stripping \rightarrow Komplex mit abnehmender Ionenenergie.

Bei $E_1 = 7$ eV beträgt die translatorische Energie im Schwerpunktsystem 3,5 eV; im Falle der oben erwähnten Reaktionen vom Typ $X^+ + H_2$ war bei dieser Schwerpunktsenergie das Spektator-Stripping-Modell in idealer Weise erfüllt. Der hohe Anteil der Komplexbildung bei der Methan-Reaktion wird darauf zurückgeführt, daß hier die Reaktanden (und der Komplex) eine viel größere Anzahl innerer Freiheitsgrade als bei den Reaktionen vom Typ $X^+ + H_2$ besitzen. Die Zeit τ , die zur Verteilung der überschüssigen Energie des Komplexes auf die verschiedenen Freiheitsgrade erforderlich ist, dürfte mit steigender Zahl der Freiheitsgrade kürzer werden. Faßt man Komplex-Bildung und Stripping als kompetierende Prozesse auf, deren Häufigkeiten vom Verhältnis der Stoßzeit t zu τ abhängen, wobei Stripping mit steigendem Verhältnis τ/t begünstigt wird, läßt sich die Komplexbildung bei hohen relativen kinetischen Energien zweier Stoßpartner, die zahlreiche innere Freiheitsgrade haben, im Prinzip verstehen. Andererseits mag es sein, daß in der Hyperfläche des chemischen Potentials ein Topf vorhanden ist. Wenn die Reaktanden mit relativ kleinem Stoßparameter kollidieren, gelangen sie in diesen Potentialtopf und verbleiben dort für einige Zeit, bis die Produkte herauslaufen; bei Stößen mit größerem Parameter werden die Teilchen nicht so lange festgehalten, so daß die Reaktion nur durch den Stripping-Prozeß erfolgen kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Chemische Reaktionskinematik

VII. Zum Stoßmechanismus der Reaktion $CD_3^+ + CD_4 \rightarrow C_2D_5^+ + D_2$

A. DING, A. HENGLEIN und K. LACMANN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Strahlenchemie Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. 23 a, 780–781 [1968]; eingegangen am 27. März 1968)

Der impulsive Verlauf chemischer Reaktionen ist bisher nur bei einfachen Atomübertragungen in Ion-Molekel- und in Alkaliatom-Molekel-Strahlen nachgewiesen worden. Je nachdem, ob ein Produkt bevorzugt nach vorn oder hinten im Schwerpunktsystem gestreut wird, spricht man vom "Stripping"-¹ oder "Rebound"-² Mechanismus. Bei der Reaktion $CD_3^+ + CD_4 \rightarrow C_2D_5^+ + D_2$, deren Ablauf in einem konventionellen Massenspektrometer entdeckt worden ist³, werden je zwei Bindungen gesprengt und neu gebildet. Die Verteilung der translatorischen Energie von Primär- und Produkt-Ion dieser relativ komplizierten Reaktion

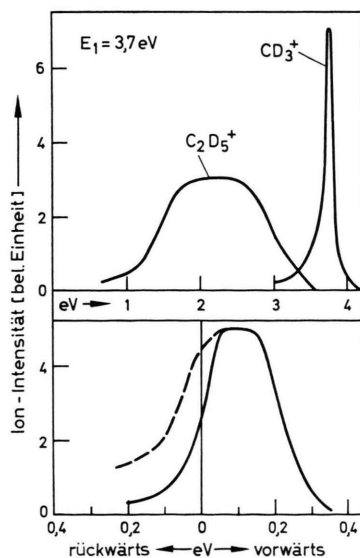


Abb. 1. Oben: Verteilung der translatorischen Energie in Vorwärtsrichtung von Primär- und Sekundär-Ionen im Laboratoriumssystem. Unten: Verteilung der translatorischen Energie in Vorwärtsrichtung des Produkt-Ions im Schwerpunktsystem. Gestrichelt: Korrigiert für den Verlust von Produkt-Ionen auf Grund der Geometrie der Meßanordnung.

¹ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, Z. Naturforsch. 17 a, 452 [1962]; 18 a, 753 [1963].

² D. R. HERSCHBACH, Disc. Faraday Soc. 33, 149 [1962].

³ D. O. SCHISSLER u. D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. 24, 926 [1956].