

Über direkte Prozesse bei Molekülreaktionen mit negativen Ionen

D. VOGT und H. NEUERT

I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1411–1412 [1968]; eingegangen am 21. Juni 1968)

The reactions $C_2H_2Cl^- + C_2H_2Cl_2 \rightarrow Cl^- +$ neutral products and $Cl_2^- + C_2H_2Cl_2 \rightarrow Cl^- +$ neutral product have been studied at an energy of the colliding negative ion of 20 eV. The intensities of the $^{35}Cl^-$ and $^{37}Cl^-$ -ions formed in these reactions depend on the type of mechanism responsible for the molecular reaction, namely direct processes or compound processes. The intensities measured are strongly in favour of a direct process mechanism in both cases.

Im Verlauf von Untersuchungen über Stoßprozesse negativer Ionen, die zu Ladungsübertragung oder Molekülreaktionen führen¹, wurden ausgehend von negativen Ionen aus $C_2H_2Cl_2$ (durch Elektronenresonanzefang oder Paarbildung) die folgenden Prozesse näher studiert:

- 1) $C_2H_2Cl^- + C_2H_2Cl_2 \rightarrow Cl^- +$ neutraler Rest,
- 2) $Cl_2^- + C_2H_2Cl_2 \rightarrow Cl^- +$ neutraler Rest.

Bei solchen Reaktionen ist die Kenntnis des Reaktionsmechanismus von Interesse. In den obigen Fällen kann man mit Hilfe der Isotopenverhältnisse von ^{35}Cl und ^{37}Cl entscheiden, ob das sekundär entstehende Cl^- -Ion aus dem primären Ion ($C_2H_2Cl^-$ bzw. Cl_2^-) stammt,

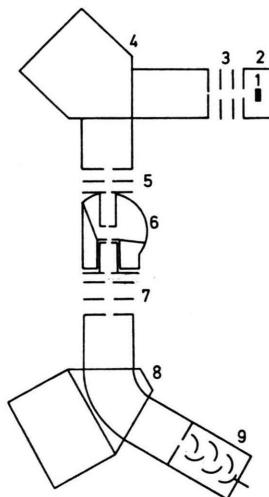


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Apparatur. 1. Elektronenstrahl, 2. Elektronenstoßquelle, 3. Ziehblenden mit variablem Beschleunigungsfeld zur Massenanalyse, 4. Permanentmagnet mit primärem Trennrohr, 5. Abbremsblenden zur Primärlionenergieerzeugung, 6. Stoßkammer, 7. Beschleunigungsblenden für Sekundärlionen, 8. Sekundärer Massenanalysator mit variablem Magnetfeld und Trennrohr, 9. SEV-Ionennachweis.

was darauf hinweisen würde, daß es sich um einen „direkten Prozeß“² handelt, oder ob das sekundäre Cl^- -Ion auf dem Wege über eine Compound-Reaktion gebildet wird.

Die Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt (siehe ferner¹). Das Auflösungsvermögen des primären Massenanalysators ist aus Intensitätsgründen beschränkt (< 50). Mißt man daher zunächst die Intensitäten der primären Ionen hinter dem primären Massentrenner, d. h. die Intensität der in die Stoßkammer eintretenden negativen Ionen mit $m > 60$, z. B. mit Hilfe des Detektors für die sekundären Ionen, so muß man eine Überlappung der Massenlinien in Kauf nehmen. Bei diesen Messungen war der sekundäre Ionendetektor in Vorwärtsrichtung, d. h. in Richtung des primären Ionenstrahls eingestellt; die Apparatur läßt allerdings auch Messungen unter anderen Winkeln zu. Die Energie der primären Ionen betrug bei den hier beschriebenen Messungen immer 20 eV.

Als charakteristisch für diese Untersuchungen sollen die Verhältnisse bei der obigen Reaktion 1) näher besprochen werden.

Die mit dem sekundären Ionendetektor (und zugleich Analysator) gemessenen primären Ionenspektren der $C_2H_2Cl^-$ -Ionen müssen sich für die Massen 61 und 63 wie 3 : 1 verhalten, da natürliches Chlor verwendet wird. Im Falle eines direkten Prozesses soll das sekundäre Cl^- -Ion nur aus dem Primärion $C_2H_2Cl^-$ und nicht aus dem Targetmolekül entstehen. Alle Stöße des primären $C_2H_2^{35}Cl^-$ -Ions, die die obige Reaktion 1) zur Folge haben, bewirken, daß ein sekundäres $^{35}Cl^-$ -Ion entsteht, während alle Stöße des primären $C_2H_2^{37}Cl^-$ -Ions entsprechend ein sekundäres $^{37}Cl^-$ -Ion erzeugen. Das relative Intensitätsverhältnis von $^{35}Cl^-$ zu $^{37}Cl^-$ -Ionen aus primär $C_2H_2^{35}Cl^-$ ist daher 3 : 0 und aus primär $C_2H_2^{37}Cl^-$ 0 : 1.

Für eine Compound-Reaktion ist die Wahrscheinlichkeit für alle an der Reaktion beteiligten Cl-Atome, ob sie vom primären Ion oder vom Targetmolekül stammen, als Cl^- -Ion zu erscheinen, gleich groß. Man muß also für jedes Primärion die Isotopenverhältnisse von ^{35}Cl zu ^{37}Cl des Compound-Zustandes berechnen, um das relative Intensitätsverhältnis der sekundären $^{35}Cl^-$ zu den $^{37}Cl^-$ -Ionen zu erhalten. Bei der obigen Reaktion 1) sind drei Cl-Atome an der Reaktion beteiligt: Man erhält daher im Falle des primären Ions $C_2H_2^{35}Cl^-$ ein Isotopenverhältnis im Compound-Zustand von ^{35}Cl zu ^{37}Cl gleich 5 : 1, im Falle des primären Ions $C_2H_2^{37}Cl^-$ von 1 : 1.

Entsprechend diesen Überlegungen sind in Abb. 2 die gemessenen relativen Ionenspektren für die Sekundärionen $^{35}Cl^-$ und $^{37}Cl^-$ als Funktion des m/e des primären Analysators aufgetragen und mit den für direkte Reaktion und Compound-Prozeß erwarteten Intensitäten verglichen.

Wie man Abb. 2 entnehmen kann, lassen die gemessenen Kurven für den hier vorliegenden Fall der Stoß-

¹ D. VOGT, Dissertation Hamburg, in Vorbereitung.

² A. HENGLEIN u. Mitarb., Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 29, 279 [1965].



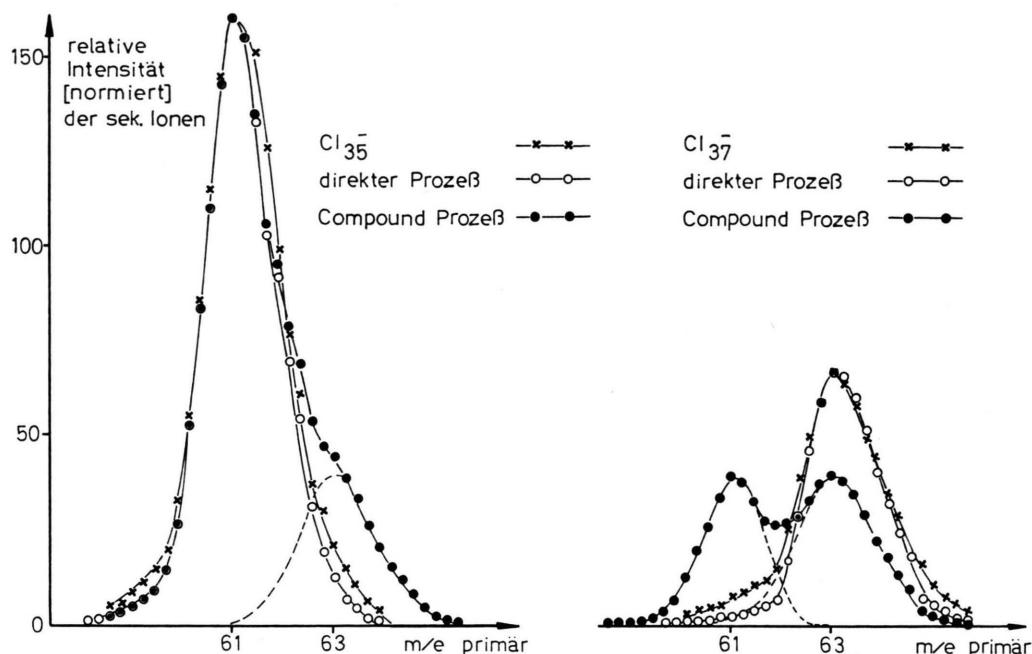


Abb. 2. Vergleich der gemessenen Intensitäten an sekundären $^{35}\text{Cl}^-$ - und $^{37}\text{Cl}^-$ -Ionen aus $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}^- + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Rest}$ als Funktion des m/e -Verhältnisses am primären Massentrenner mit den erwarteten Intensitäten für direkte und Compound-Prozesse.

energie der primären Ionen von 20 eV eindeutig auf einen „direkten Prozeß“ als Reaktionsmechanismus schließen. Im Falle der obigen Reaktion 2) sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Die erzielten Meßresultate lassen aber auch hier trotz der Behinderung durch das schlechte Massenauflösungsvermögen des pri-

mären Massenanalysators den überwiegenden Anteil der direkten Prozesse erkennen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.