

Chemische Reaktionskinetik

XII. Stoßmechanismus von D-Übertragungsreaktionen zwischen D_2 und CO_2^+ , D_2O^+ und H_2S^+

A. DING

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee(Z. Naturforsch. **24 a**, 856–857 [1969]; eingegangen am 19. April 1969)

Durch Messung der Verteilung der translatorischen Energie oder Geschwindigkeit in Vorwärtsrichtung der Produkt-Ionen aus Ion-Molekel-Reaktionen läßt sich auf den Stoßmechanismus rückschließen^{1, 2}. Kürzlich sind Übergänge vom Spektator-Stripping-Modell zum Komplex-Modell mit abnehmender Energie des einfallenden Primärions bei D-Übertragungs-Reaktionen vom Typ



beobachtet worden^{3, 4}. X^+ war Ar^+ , N_2^+ , CO^+ , O_2^+ , CH_3OH^+ , CD_4^+ und R war D_2 oder CD_4 . Diese Untersuchungen wurden fortgesetzt, indem als primäre Ionen CO_2^+ , D_2O^+ und H_2S^+ , und D_2 als Targetgas benutzt wurden.

In Abb. 1–3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die Energieverteilung in Vorwärtsrichtung des Produkt-Ions wurde wie früher beschrieben³ bei verschiedenen Energien E_1 des einfallenden Ions gemessen. In den Abbildungen ist das Verhältnis E_3/E_1 gegen E_1 aufgetragen, wobei E_3 die Energie des Produkt-Ions bedeutet. Die Kreise bezeichnen die Maxima der Energieverteilungskurve, die Enden der vertikalen Linien geben die 80%-Bandenbreite an (jenseits der Enden der Vertikalen haben je 10% der Ionen größere bzw. kleinere Energien). Die Bandenbreite ist bereits um die Breite der Primärionen-Bande korrigiert. Nach dem

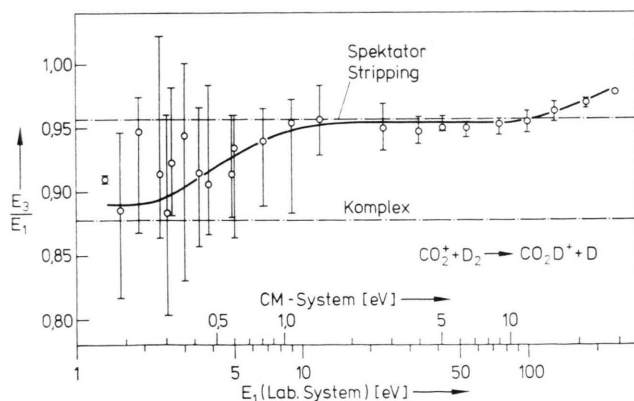


Abb. 1. Die Energieverteilung des Produkt-Ions (in Einheiten von E_1) in Abhängigkeit von der Energie E_1 (Labor- und Schwerpunktsystem) für die Reaktion $CO_2^+ + D_2 \rightarrow CO_2D^+ + D$.

¹ A. HENGLEIN, K. LACMANN u. G. JACOBS, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **69**, 279 [1965].

² A. HENGLEIN, Advances in Chemistry Series **58**, 63 [1966].

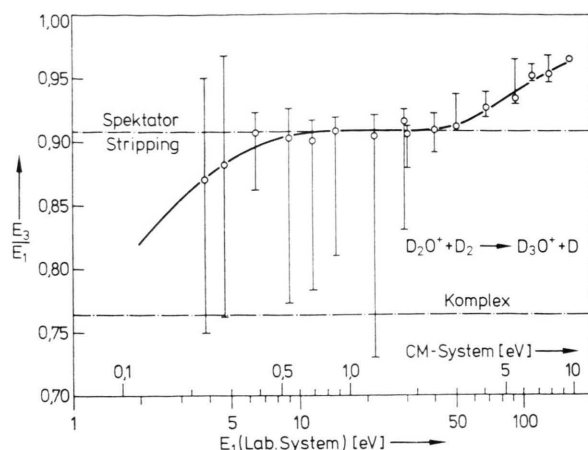


Abb. 2. Die Energieverteilung des Produkt-Ions (in Einheiten von E_1) in Abhängigkeit von der Energie E_1 (Labor- und Schwerpunktsystem) für die Reaktion $D_2O^+ + D_2 \rightarrow D_3O^+ + D$.

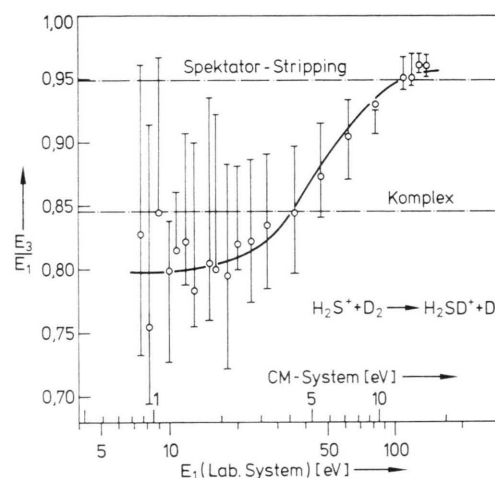


Abb. 3. Die Energieverteilung des Produkt-Ions (in Einheiten von E_1) in Abhängigkeit von der Energie E_1 (Labor- und Schwerpunktsystem) für die Reaktion $H_2S^+ + D_2 \rightarrow H_2SD^+ + D$.

Stripping-Modell sollte das Bandenzentrum bei $E_s/E_1 = M_1/M_3$, nach dem Komplexmodell bei $E_c/E_1 = M_1 \cdot M_3 / (M_1 + M_2)^2$ liegen. (M_1, M_2, M_3, M_4 : Masse von Primärionen, Targetgas, Produkt-Ion und D-Atom.) Diese Verhältnisse sind in den Abbildungen durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Man erkennt, daß die Reaktionen bei höheren Energien E_1 nach dem Stripping-Mechanismus verlaufen, während bei kleinen Energien intermediär ein isotrop zerfallender Komplex gebildet wird. Als Übergangsenergie E_{ii} sei diejenige Energie bezeichnet, bei der der Schwerpunkt der Produktionen-Bande genau zwischen

³ A. DING, A. HENGLEIN, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 2084 [1968].

⁴ A. DING, A. HENGLEIN, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 2090 [1968].



E_s/E_1 und E_c/E_1 erscheint. Im Schwerpunktsystem beträgt E_{il} für die Reaktion mit $\text{CO}_2^+ \sim 0,5$ eV (Abb. 1), mit $\text{D}_2\text{O}^+ \sim 0,15$ eV (Abb. 2) und mit $\text{H}_2\text{S}^+ \sim 5,5$ eV (Abb. 3).

Im Falle der Reaktion mit D_2O^+ und CO_2^+ ist E_3/E_1 bei hohen Energien beträchtlich größer, als nach dem Stripping-Modell zu erwarten ist. Hier wird das Pro-

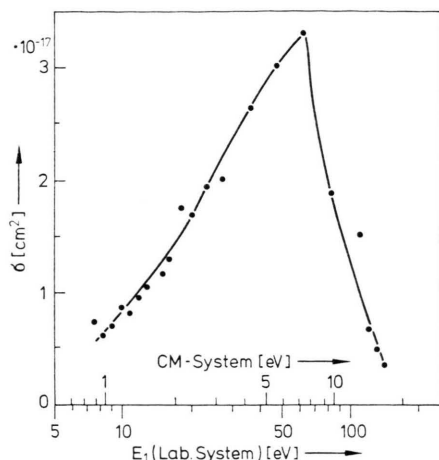


Abb. 4. Der Wirkungsquerschnitt (in Abhängigkeit von der Energie E_1) der Primärionen für die Reaktion $\text{H}_2\text{S}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SD}^+ + \text{D}$.

dukt-Ion stärker nach vorwärts gestreut, wie dies bereits für die Reaktionen mit $\text{X}^+ = \text{Ar}^+, \text{N}_2^+$ und CO^+ beobachtet wurde^{2, 3}; am besten läßt sich dies durch die Impulsapproximation des Stoßvorgangs bei hohen Energien erklären^{5, 6}.

Die Reaktion mit H_2S^+ hat eine Aktivierungsenergie von etwa 0,15 eV (Schwerpunktsystem). Dies erkennt man aus der Auftragung des Wirkungsquerschnitts gegen die Energie des einfallenden Ions nach Abb. 4. Die Wärmetönung der Reaktion $\text{H}_2\text{S}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{DS}^+ + \text{D}$ ist gleich

$$W = \text{PA}(\text{H}_2\text{S}) + I(\text{H}_2\text{S}) - D(\text{D}-\text{D}) - I(\text{D}) \quad (2)$$

mit der Protonenaffinität $\text{PA}(\text{H}_2\text{S}) \geq 7,6$ eV⁷, $I(\text{H}_2\text{S}) = 10,5$ eV⁸, $D(\text{D}-\text{D}) = 4,6$ eV⁷ und $I(\text{D}) = 13,6$ eV wird

$$W \geq -0,1,$$

d. h. möglicherweise ist die Aktivierungsenergie auf eine kleine Endothermizität der Reaktion zurückzuführen. In Bestätigung der früher ausgesprochenen Regel⁹ wird bei Energien E_1 wenig oberhalb der Energieschwelle von etwa 1,5 eV (Laborsystem) ein isotrop zerfallender Komplex gebildet (Abb. 3).

Herrn Prof. Dr. A. HENGLEIN danke ich für viele wertvolle Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchungen finanziell unterstützt. Dafür sei ihr recht herzlich gedankt.

⁵ D. R. BATES, C. J. COOK u. F. J. SMITH, Proc. Phys. Soc. London **83**, 49 [1964].

⁶ A. HENGLEIN, in Proceedings of the International School of Physics, 43 Course, Molecular Beams and Reaction Kinetics, herausgegeben von CH. SCHLIER **9**, 1969 und HMI-B 77 [1968].

⁷ F. W. LAMPE, J. L. FRANKLIN u. F. H. FIELD, Progress in Reaction Kinetics, herausgegeben von G. PORTER u. B. STEVENS, Pergamon Press, Oxford, Vol. **1**, 69 [1961].

⁸ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc. Publishers, New York 1957, S. 299.

⁹ A. DING u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. phys. Chem., im Druck.