

## 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-Moleköl-Reaktionen läßt sich auf den Stoßmechanismus rückschließen<sup>1, 2</sup>. Kürzlich sind Übergänge vom Spektator-Stripping-Modell zum Komplex-Modell mit abnehmender Energie des einfallenden Primärions bei D-Übertragungs-Reaktionen vom Typ



beobachtet worden<sup>3, 4</sup>. X<sup>+</sup> war Ar<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, CD<sub>4</sub><sup>+</sup> und R war D<sub>2</sub> oder CD<sub>4</sub>. Diese Untersuchungen wurden fortgesetzt, indem als primäre Ionen CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, D<sub>2</sub>O<sup>+</sup> und H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, und D<sub>2</sub> als Targetgas benutzt wurden.

In Abb. 1—3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die Energieverteilung in Vorwärtsrichtung des Produkt-Ions wurde wie früher beschrieben<sup>3</sup> 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

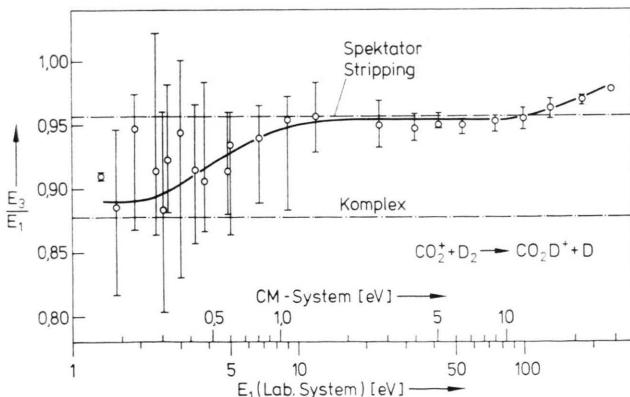


Abb. 1. Die Energieverteilung des Produkt-Ions (in Einheiten von  $E_1$ ) in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$  (Labor- und Schwerpunktsystem) für die Reaktion  $CO_2^+ + O_2 \rightarrow CO_2D^+ + D$ .

<sup>1</sup> A. HENGLEIN, K. LACMANN u. G. JACOBS, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 69, 279 [1965].

<sup>2</sup> A. HENGLEIN, Advances in Chemistry Series 58, 63 [1966].

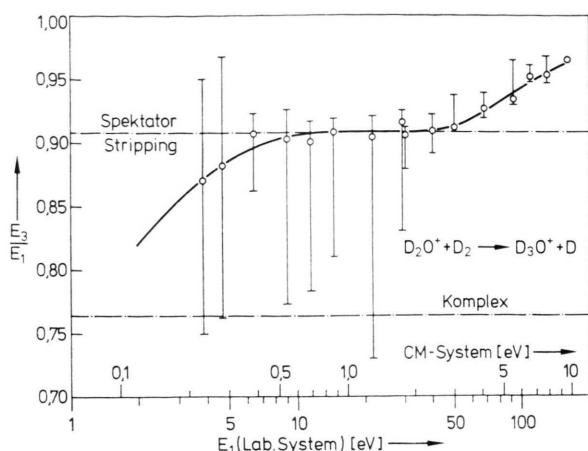


Abb. 2. Die Energieverteilung des Produkt-Ions (in Einheiten von  $E_1$ ) in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$  (Labor- und Schwerpunktsystem) für die Reaktion  $D_2O^+ + D_2 \rightarrow D_3O^+ + D$ .

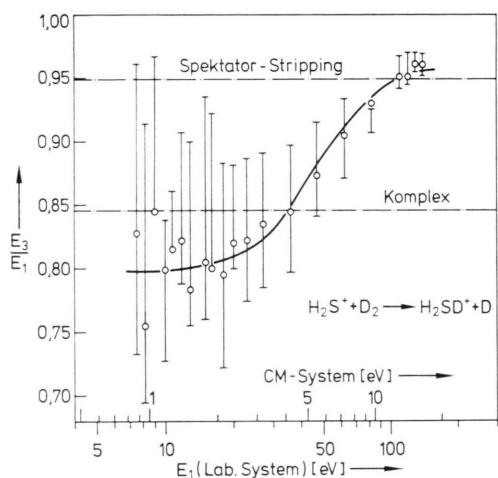


Abb. 3. Die Energieverteilung des Produkt-Ions (in Einheiten von  $E_1$ ) in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$  (Labor- und Schwerpunktsystem) für die Reaktion  $H_2S^+ + D_2 \rightarrow H_2SD^+ + D$ .

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 intermedial ein isotrop zerfallender Komplex gebildet wird. Als Übergangsentnergie  $E_{ii}$  sei diejenige Energie bezeichnet, bei der der Schwerpunkt der Produktionen-Bande genau zwischen

<sup>3</sup> A. DING, A. HENGLEIN, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. 23 a, 2084 [1968].

<sup>4</sup> A. DING, A. HENGLEIN, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. 23 a, 2090 [1968].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$E_s/E_1$  und  $E_c/E_1$  erscheint. Im Schwerpunktsystem beträgt  $E_{\ddot{u}}$  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  $\text{D}_2\text{O}^+$  und  $\text{CO}_2^+$  ist  $E_3/E_1$  bei hohen Energien beträchtlich größer, als nach dem Stripping-Modell zu erwarten ist. Hier wird das Pro-

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

Die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{S}^+$  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 Wärmetonung der Reaktion  $\text{H}_2\text{S}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SD}^+ + \text{D}$  ist gleich

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

mit der Protonenaffinität  $PA(\text{H}_2\text{S}) \geq 7,6$  eV<sup>7</sup>,  $I(\text{H}_2\text{S}) = 10,5$  eV<sup>8</sup>,  $D(D-D) = 4,6$  eV und  $I(D) = 13,6$  eV wird

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

d. h. möglicherweise ist die Aktivierungsenergie auf eine kleine Endothermizität der Reaktion zurückzuführen. In Bestätigung der früher ausgesprochenen Regel<sup>9</sup> wird bei Energien  $E_1$  wenig oberhalb der Energieschwelle von etwa 1,5 eV (Laborsystem) ein isotrop zerfallender Komplex gebildet (Abb. 3).

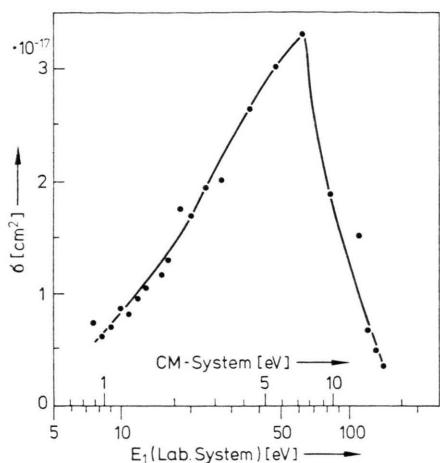


Abb. 4. Der Wirkungsquerschnitt (in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$ ) der Primärionen für die Reaktion  $\text{H}_2\text{S}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SD}^+ + \text{D}$ .

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

<sup>6</sup> 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].

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.

<sup>7</sup> 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].

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

<sup>9</sup> A. DING u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. phys. Chem., im Druck.