

Photoionisation von Methanol und Formaldehyd

PETER WARNECK

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 26 a, 2047—2057 [1971]; eingegangen am 2. September 1971)

Photoionisation of Methanol and Formaldehyd

Photoions produced in methanol and formaldehyde by radiation in the spectral region 450–1150 Å were analyzed mass spectrometrically and their relative yields were determined as a function of wavelength. First ionisation potentials were determined and the ion yield curves were interpreted in terms of ionisation processes in conjunction with other data. Fragment ions were detected on mass numbers 31, 30, 29, 15, and 14 for methanol, and 29, 2, and 1 for formaldehyde. The associated appearance potentials were determined and were used to calculate heats of formation of the ions CH_2OH^+ and HCO^+ , and the radicals CH_3 , CH_2 , and HCO . The most important result appears to be the heat of formation found for HCO : $\Delta H_B = 0.43 \pm 0.07$ eV, corresponding to 9.9 ± 1.6 kcal/mole, as well as the associated dissociation energies for HCO and formaldehyde. Previously existing discrepancies concerning these quantities are thereby clarified.

Einleitung

Zur Bestimmung der Bildungsenergien von Ionen und Radikalen, sowie der Dissoziationsenergien der zugeordneten neutralen Moleküle, ist die massenspektrometrische Beobachtung von Ionen-Auftrittspotentialen von Interesse¹. In letzter Zeit hat sich in dieser Hinsicht besonders die Methode der Photoionisations-Massenspektrometrie von Vorteil erwiesen. Einerseits läßt sich in dem zugehörigen Spektralbereich (~ 800 Å) die notwendige Energieauflösung bequem erzielen, andererseits zeigt die theoretische Ionenausbeute für Photoionisation an der Ionisierungsgrenze die Form einer Stufenfunktion, im Gegensatz zur Ionisation durch Elektronenstoß, bei der die Ausbeute mit zunehmender Energie linear ansteigt².

Diese Faktoren ermöglichen eine genaue Messung von Ionenauftrittspotentialen. Wird zusätzlich die innere thermische Energieverteilung der Neutralmoleküle berücksichtigt, erhält man Bildungswärmen mit außerordentlicher Genauigkeit. Als Beispiel sei die Bestimmung der Bildungswärmen der Ionen CH_3^+ und CH_2^+ und der Radikale CH_3 und CH_2 erwähnt, die von DIBELER et al.³ und CHUPKA⁴ durch Photoionisation von Methan gewonnen wur-

den und zu den genauesten Daten gehören, die wir kennen.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse über die Photoionisation von Methylalkohol und Formaldehyd mitgeteilt. Die verschiedenen im Wellenlängenbereich 450–1150 Å auftretenden Ionenarten wurden massenspektrometrisch untersucht und deren Ausbeute als Funktion der Wellenlänge gemessen. Insbesondere wurden die Auftrittspotentiale bestimmt und daraus Bildungswärmen und Dissoziationsenergien ermittelt. Als wichtigstes Ergebnis konnten die Bildungswärme und die Ionisierungsenergie des HCO -Radikals gewonnen werden.

Experimentelles

Die Versuchsanordnung bestand aus einem 50 cm Seya-Namioka-Monochromator, an dessen Ausgangsarm ein 180° -Massenspektrometer mit stigmatisch fokussierendem Magnetfeld angebracht war. Die Anordnung ist bereits früher eingehend beschrieben worden⁵, so daß hier nur einige Einzelheiten näher besprochen werden, die für die vorliegende Arbeit wesentlich sind.

Als Lichtquellen wurden zwei Gasentladungslampen verwendet: a) eine Wasserstoff-Glimmentladung für den Wellenlängenbereich oberhalb 900 Å, und b) eine Argon-Repetierfunkenentladung für den Bereich 450 Å bis 1000 Å. Diese Lichtquelle wurde für Versuche

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. WARNECK, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), D-6500 Mainz, Saarstraße 23.

¹ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press, New York 1970.

² M. KRAUSS u. V. H. DIBELER, in: F. M. McLAFFERTY, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press, New York 1963.

³ V. H. DIBELER, M. KRAUSS, R. M. REESE u. F. N. HARLEE, *J. Chem. Phys.* **42**, 3791 [1965].

⁴ W. A. CHUPKA, *J. Chem. Phys.* **48**, 2337 [1968].

⁵ W. P. POSCHENRIEDER u. P. WARNECK, *J. Appl. Phys.* **37**, 2812 [1966].



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 digitalized 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.

oberhalb 800 Å in Kombination mit einem Argon-Gasfilter⁶ betrieben, um das von kürzeren Wellenlängen herrührende, überlappende Spektrum zweiter Ordnung sowie die Streustrahlung zu unterdrücken. Die Spalteinstellung des Monochromators ergab für den durchgelassenen Spektralbereich eine Halbwertsbreite von 3 Å. Die Ionisierungskammer des Massenspektrometers war zylindrisch, der Innendurchmesser betrug 13 mm Å. Der Ionenaustritt geschah in axialer Richtung, senkrecht zum durchfallenden Lichtstrahl. Es war Vorsorge getroffen, daß Photoelektronen in der Kammer nicht entstehen oder in sie hineingelangen konnten. Die Ionenaustrittsöffnung von 2,5 mm Durchmesser war konisch geformt. Zusammen mit dem konkaven Repeller ergab sich dadurch eine gute Sammlung der entstehenden Ionen. Der Gasdruck in der Kammer betrug etwa 1 m Torr. Die bei diesem Druck auftretenden Ionenreaktionen wurden durch geeignete Wahl des Repellerpotentials auf ein nichtstörendes Maß reduziert. Nur in Methanol trat das Sekundärion $\text{CH}_3\text{COH}_2^+$ noch mit merklicher Intensität auf.

Die relative Lichtintensität wurde hinter der Ionisationskammer von einem mit Natriumsalicylat beschichteten Photomultiplier gemessen. Die Fluoreszenzausbeute von Natriumsalicylat für den Wellenlängenbereich 400–1200 Å ist nahezu konstant⁷, daher ist das entstehende Signal der Lichtintensität proportional. Störungen der Fluoreszenz durch die verwendeten Kohlenwasserstoffe, wie sie von DIBELER und REESE⁸ beschrieben wurden, sind hier nicht beobachtet worden. Der Photostrom sowie der mittels Multiplier und Elektronenmeter gemessene Ionenstrom am Ausgang des Massenspektrometers wurden mit zwei Schreibern gleichzeitig registriert, während der Wellenlängenvorschub des Monochromators in Bewegung war.

Zur Auswertung der Meßdaten wurde das Verhältnis Ionenstrom/Photostrom, das hier der Einfachheit halber als „relative Ionenausbeute“ bezeichnet wird, errechnet. Da die verwendeten Lichtquellen beide ein Linienspektrum liefern, besteht das aufgezeichnete Spektrum der ungenügenden spektralen Auflösung wegen aus Intensitätsmaxima und -minima, in denen jeweils Gruppen von Linien unterschiedlicher Intensität zusammengefaßt sind. Die Auswertung der Meßergebnisse wurde nur an den Maxima und Minima vorgenommen, während die Flanken der größeren Fehlerquellen wegen unberücksichtigt blieben. Dieses Verfahren ergab Meßpunkte, die im allgemeinen nicht mehr als 10 Å voneinander entfernt lagen. Die Bestimmung von scharfen Resonanzen im Photoionisationspektrum wird dadurch ausgeschlossen. Sie sind jedoch bei den hier behandelten größeren Molekülen selten. Methylalkohol wurde bei dem im Handel erhältlichen hohen Reinheitsgrad direkt verwendet, im Vakuum

ausgegast und über ein Nadelventil aus Edelstahl in die Ionisationskammer eingeführt. Formaldehyd wurde in einem Vakuumsystem aus Paraformaldehyd durch Erhitzen gewonnen und in einem Kühlfinger ausgefroren. Davon wurde ein Teil in einen 12 l-Kolben destilliert und mit Helium auf Atmosphärendruck aufgefüllt, so daß sich ein Gemisch mit 2% Formaldehyd ergab.

Ergebnisse

Die relativen Ionenausbeuten für den Wellenlängenbereich 450–1150 Å sind in Abb. 1 a und b für Methylalkohol und in Abb. 2 für Formaldehyd dargestellt. Die Ionenausbeute ist dabei in willkürlichen, aber für Methylalkohol und Formaldehyd je gleichen Einheiten angegeben. Um die großen Unterschiede in den Fragmentionenintensitäten auszugleichen, wurden die Ausbeuten einiger Ionen mit den angegebenen Faktoren multipliziert. Unterschiede im Wirkungsgrad des verwendeten Ionendetektors bezüglich der verschiedenen Ionensorten wurden bei der Darstellung der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Das in Methylalkohol auftretende Ion CH_3OH_2^+ (Massenzahl M 33) ist ein Sekundärion, das durch Reaktion des Methanolmutterions entsteht. Die sehr rasche Reaktion ist mehrfach untersucht worden^{9–11}. Bei der Berechnung der Ausbeute des Methanolions aus dem Photoionisationsprozeß wurden die Intensitäten beider Ionen zusammengefaßt, wodurch sich eine Korrektur von 15% ergab. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wird durch folgende Beobachtungen zusätzlich begründet: (1) Das CH_3OH_2^+ -Ion wies dieselbe spektrale Intensitätsverteilung sowie auch dieselbe langwellige Auftrittsgrenze auf, wie das CH_3OH^+ -Ion; (2) seine Intensität zeigte die für Sekundärionen typische quadratische Druckabhängigkeit. Damit wird verifiziert, daß das CH_3OH_2^+ -Ion aus dem Methanolion durch Reaktion hervorgeht.

Auftrittspotentiale wurden aus den Grenzwellenlängen für die verschiedenen Ionenarten berechnet. Zur Bestimmung der Grenzwellenlängen wurden die Kurven für die Ionenausbeuten in der Nähe des Einsatzpunktes auf Null extrapoliert. Für die meisten Ionen war die Extrapolation kurz und linear. Eine Ausnahme bildeten die bei der Photoionisation von

⁶ W. P. POSCHENRIEDER u. P. WARNECK, *Analyt. Chem.* **40**, 385 [1968].

⁷ J. A. R. SAMSON, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley, New York 1967.

⁸ V. H. DIBELER u. R. M. REESE, *J. Res. Natl. Bur. Standards* **68 A**, 409 [1964].

⁹ A. G. HARRISON, J. J. MYHER u. J. C. J. THYNNE, *Adv. Chem.* **53**, 150 [1966].

¹⁰ D. J. HYATT, E. A. DODMAN u. M. J. HENCHMAN, *Adv. Chem.* **53**, 131 [1966].

¹¹ M. S. B. MUNSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5313 [1965].

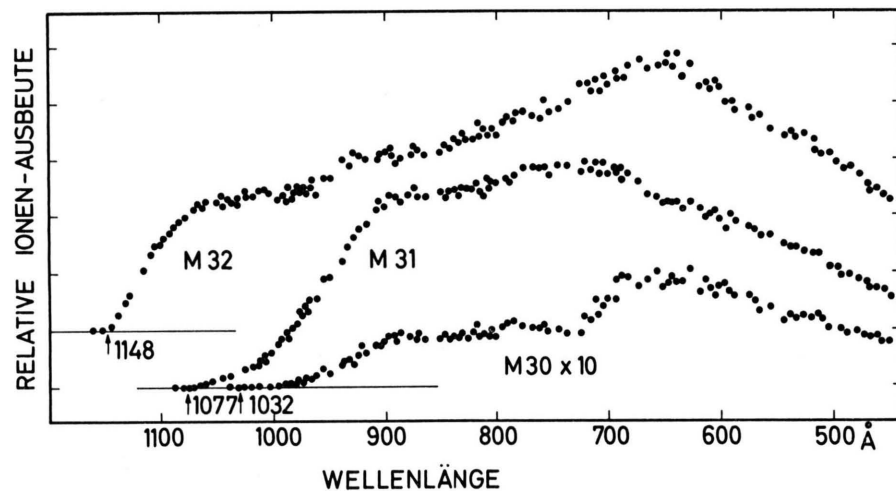


Abb. 1 a. Relative Ionenausbeute für Methylalkohol.

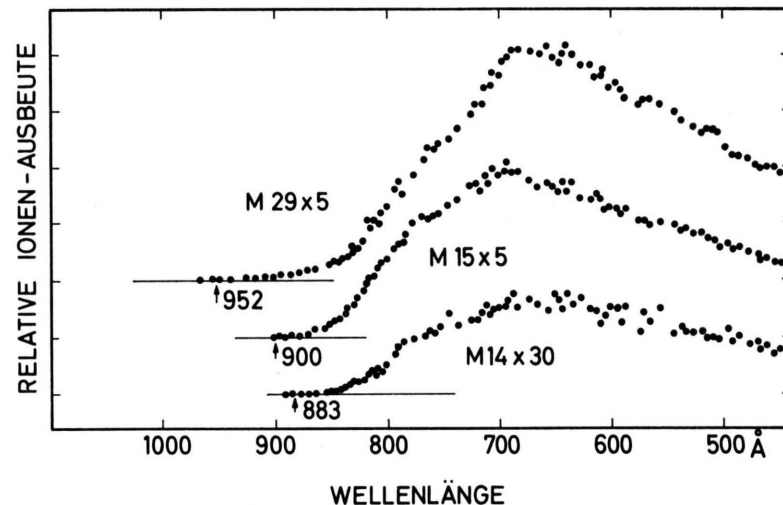


Abb. 1 b. Relative Ionenausbeute für Methylalkohol.

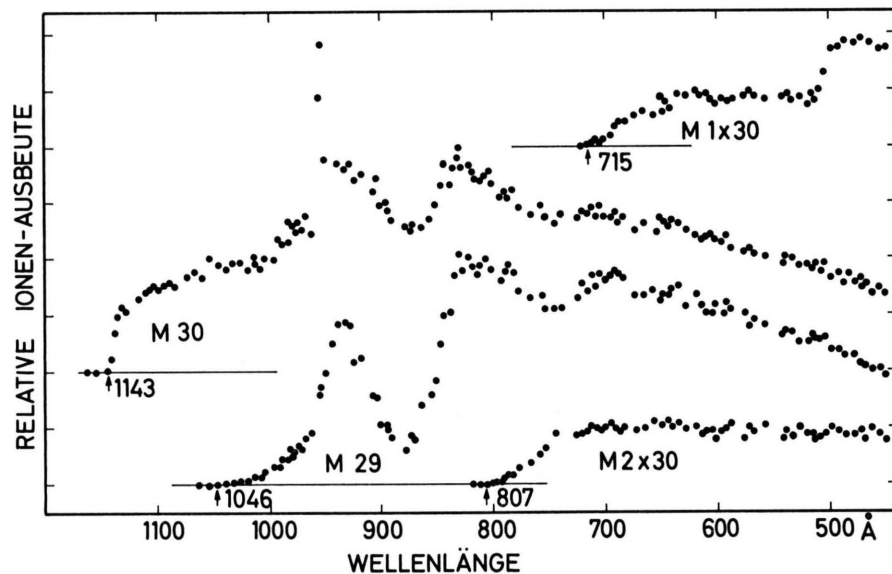


Abb. 2. Relative Ionenausbeute für Formaldehyd.

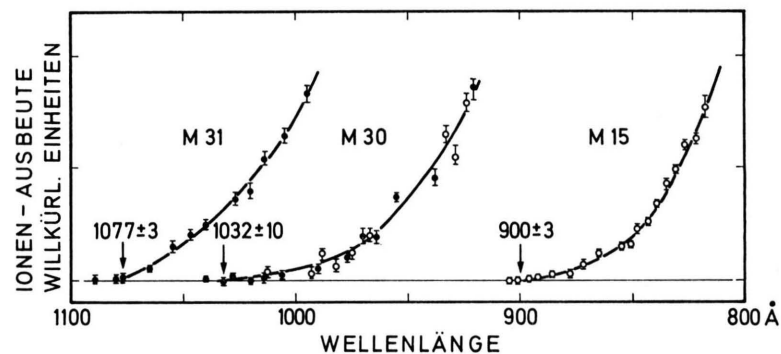


Abb. 3. Relative Ausbeute der in Methylalkohol beobachteten Ionen M 31, M 30 und M 15 nahe der Grenzwellenlängen zur Veranschaulichung der Extrapolation der Ausbeutekurven. Messungen mit der Wasserstoffentladung sind durch Punkte, mit der Argonentladung durch Kreise gekennzeichnet.

Tab. 1. Grenzwellenlängen, Ionisierungs- und Auftrittspotentiale und Ionenbildungswärmen der durch Photoionisation von Methanol und Formaldehyd entstehenden Ionen.

Molekül	<i>m/e</i>	Ion Zuordnung	Ionisierungs- oder Auftrittspotential		berechnet	ΔH_B [eV]
			[Å]	[eV]		
CH ₃ OH	32	CH ₃ OH ⁺	1145 ± 3	10,83 ± 0,03	—	—
	31	CH ₂ OH ⁺	1074 ± 3	11,55 ± 0,03	—	7,21
	30	CH ₂ O ⁺	1029 ± 10	12,05 ± 0,12	11,83	9,96
	29	CHO ⁺	949 ± 7	13,06 ± 0,10	12,91	8,71
	15	CH ₃ ⁺	897 ± 3	13,82 ± 0,04	13,84	11,33
	14	CH ₂ ⁺	882 ± 3	14,05 ± 0,05	13,99	14,47
CH ₂ O	30	CH ₂ O ⁺	1140 ± 2	10,88 ± 0,02	—	—
	29	CHO ⁺	1043 ± 3	11,89 ± 0,03	—	8,51
	2	H ₂ ⁺	804 ± 3	15,42 ± 0,06	15,40	—
	1	H ⁺	712 ± 3	17,41 ± 0,07	—	—

Methylalkohol beobachteten Ionen der Massenzahlen *M* 29 und 30, deren Ausbeutekurven einen längeren Ausläufer zeigten, so daß die Extrapolation mit einem größeren Fehler behaftet war. Zur Veranschaulichung des Extrapolationsverfahrens sind in Abb. 3 für die in Methylalkohol auftretenden Ionen der Massenzahlen 31, 30 und 15 die Ausbeutekurven in der Nähe der Grenzwellenlängen nochmals dargestellt. Zur Bestimmung der Auftrittspotentiale wurden die gefundenen Grenzwellenlängen um die spektrale Halbwertsbreite korrigiert. Die so erhaltenen Grenzwellenlängen und die zugeordneten Auftrittspotentiale sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die aufgeführten Fehlergrenzen sind im wesentlichen durch die Unsicherheit bei der Extrapolation gegeben. In der letzten Spalte der Tab. 1 sind die aus

den Auftrittspotentiale berechneten Bildungswärmen wiedergegeben. Die dazu benötigten thermochemischen Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die der Berechnung zugrunde liegenden Prozesse werden weiter unten diskutiert. In einigen Fällen ist es möglich, das Auftrittspotential eines Ions aus bekannten Daten zu berechnen. Solche berechneten Werte sind zum Vergleich mit den gemessenen Auftrittspotentialen ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

Die angegebenen Daten beziehen sich in üblicher Weise auf eine Temperatur von 298 °K. Will man die Bildungsenthalpien für 0 °K ermitteln, müssen die in der Tabelle angegebenen Auftrittspotentiale um den mittleren thermischen Energieinhalt der Neutralkomplexe korrigiert werden. Die Korrektur ist von der Größenordnung 0,03 eV (für die Rotationsenergie), d. h. von der gleichen Größe wie der experimentelle Fehler, hängt aber von einer genauen Interpretation des Ionenbildungsmechanismus ab. Die theoretischen Grundlagen für die Auswertung zur Erzielung von Präzisionsergebnissen wurden kürzlich von GUYON und BERKOWITZ¹⁹ sowie von CHUPKA²⁰ diskutiert. Obwohl es in einzelnen Fällen möglich ist, eine Korrektur summarisch anzubringen, sind die hier mitgeteilten Ergebnisse nicht genau genug, um die thermische Energieverteilung in detaillierter Weise in Rechnung stellen zu können. Daher wird auf die Berechnung der Bildungswärme für 0 °K verzichtet. Auf den Einfluß der Korrektur wird dagegen an Hand der Einzelprozesse in der nachfolgenden Diskussion hingewiesen.

Tab. 2. Verwendete Bildungswärmen und Ionisierungsenergien für verschiedene Moleküle.

Molekül	ΔH_B^{298} [eV]	<i>I</i> [eV]	Literatur
H	2,259	13,595	JANAF ¹² , HERZBERG und MONIFLS ¹³ , BIRGE ¹⁴
H ₂	0,0	15,426	BEUTLER und JÜNGER ¹⁵
OH	0,405	—	JANAF ¹²
H ₂ O	— 2,506	—	JANAF ¹²
CH ₂	s. Tab. 4	10,396	HERZBERG ¹ ;
CH ₃	s. Tab. 4	9,843	HERZBERG ¹ ;
CO	— 1,145	—	JANAF ¹²
CH ₂ O	— 1,125	s. Tab. 3	BIRLEY und SKINNER ¹⁷ , FLETCHER und PILCHER ¹⁸
CH ₃ OH	— 2,085	s. Tab. 3	JANAF ¹²

¹² JANAF Interim Tables of Thermochemical Data, D. R. STULL, Editor, Dow Chemical Co., Midland, Michigan, USA 1960.

¹³ G. HERZBERG u. A. MONIFLS, J. Mol. Spectry. **5**, 482 [1960].

¹⁴ R. T. BIRGE, Phys. Rev. **52**, 241 [1937].

¹⁵ H. BEUTLER u. H. O. JÜNGER, Z. Physik **100**, 80 [1936].

¹⁶ G. HERZBERG, Proc. Roy. Soc. London A **262**, 291 [1961].

¹⁷ G. I. BIRLEY u. H. A. SKINNER, Trans. Faraday Soc. **66**, 791 [1970].

¹⁸ R. A. FLETCHER u. G. PILCHER, Trans. Faraday Soc. **66**, 794 [1970].

¹⁹ P. M. GUYON u. J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. **54**, 1814 [1971].

²⁰ W. A. CHUPKA, J. Chem. Phys. **54**, 1936 [1971].

Diskussion

Methylalkohol: Die Photoionisation von Methylalkohol ist bereits früher von REFAEY und CHUPKA²¹ im Spektralbereich oberhalb 860 Å untersucht worden. Die jetzigen Ergebnisse erweitern den Bereich zu kürzeren Wellenlängen hin und geben neben den von Refaey und Chupka behandelten Ionen der Massenzahlen 32, 31 und 30 noch Auskunft über die Ionen der Massenzahlen 29, 15 und 14. Oberhalb 860 Å besteht zwischen den beiden Gruppen von Ergebnissen gute Übereinstimmung, sowohl hinsichtlich der relativen Ionenausbeuten in Abhängigkeit von der Wellenlänge, als auch für die Auftrittspotentiale.

Der allmähliche Anstieg der Ausbeutekurve für das Methanol-Mutterion nahe dem Einsatzzpunkt ist charakteristisch für eine mit der Energie zunehmende Franck-Condon-Übergangswahrscheinlichkeit, die auf eine Änderung der Geometrie und der Schwingungsfrequenzen des Ions gegenüber dem Neutalmolekül hinweist. Es ist daher zu erwarten, daß bei der Extrapolation der Ausbeutekurve zur Grenzwellenlänge das adiabatische Ionisationspotential ermittelt wird. Die thermische Schwingungsanregung des Neutalmoleküls läßt sich aus den Grundfrequenzen errechnen und ist vernachlässigbar.

Das so bestimmte Ionisationspotential ist in der Tat in sehr guter Übereinstimmung mit in der Literatur angegebenen Werten, die in Tab. 3 zusammengestellt sind. Besonders gute Übereinstimmung ergibt sich aus den verschiedenen Photoionisationsmethoden, während die aus Elektronenstoß ermittelten Werte etwas höher liegen.

Nach dem anfänglichen Anstieg erreicht die Ausbeute des Methanolions zunächst ein Plateau, von dem aus bei etwa 990 Å ein erneuter Anstieg zu einem zweiten Plateau erfolgt. Ein weiterer Anstieg wird bei etwa 845 Å beobachtet. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Übergänge zu elektronischen Anregungszuständen des Mutterions, und das zweite Plateau, sowie der Anstieg bei 845 Å, kann daher der Bildung von angeregten Methanolionen zugeschrieben werden. REFAEY und CHUPKA²¹, die den Anstieg bei 990 Å ebenfalls beobachtet hatten, diskutierten daneben die Möglichkeit eines Autoionisationsprozesses, da ihre Daten nicht zu genügend kurzen Wellenlängen reichten, um sicherzustellen, daß die Ionenausbeute tatsächlich ein Plateau erreicht und nicht etwa ein breites Maximum aufweist. Das Fehlen eines Maximums in diesem Wellenlängenbereich schließt die Existenz eines starken Autoionisationsüberganges aus.

Tab. 3. Vergleich von Ionisierungspotentialen, in eV, verschiedener Autoren für CH₃OH und CH₂O.

Autoren	Ion. Pot.	Höhere Ionis. Pot.			Methode*
	Methanol				
AL JOBURY und TURNER ²²	10,83	12,33	14,64	17,23	P.E.S.
DEWAR und WORLEY ²³	10,83	12,37	14,64	17,23	P.E.S.
WATANABE et. al. ²⁴	10,85 ± 0,02	—	—	—	P.I.
FRIEDMAN et. al. ²⁵	10,9	—	—	—	E.S.
REFAEY und CHUPKA ²¹	10,84 ± 0,02	—	—	—	P.I.M.
Diese Arbeit	10,83 ± 0,03	12,52	14,67	—	P.I.M.
	Formaldehyd				
PRICE ²⁶	10,88 ± 0,01	—	—	—	S.
HIGASI et. al. ²⁷	10,88	—	—	—	E.S.
WATANABE et. al. ²⁴	10,87 ± 0,02	—	—	—	P.I.
TURNER et. al. ²⁸	10,88	14,09	15,85	16,25	P.E.S.
Diese Arbeit	10,88 ± 0,02	14,08	—	—	P.I.M.

* P.E.S. = Photoelektronenspektroskopie; P.I. = Photoionisation; P.I.M. = Photoionisations-Massenspektrometrie; E.S. = Elektronenstoßionisation; S = Spektroskopisch.

²¹ K. M. A. REFAEY u. W. A. CHUPKA, J. Chem. Phys. **48**, 5205 [1968].

²² M. I. AL JOBURY u. D. W. TURNER, J. Chem. Soc. **1964**, 4434.

²³ M. J. S. DEWAR u. S. D. WORLEY, J. Chem. Phys. **50**, 654 [1969].

²⁴ K. WATANABE, T. NAKAYAMA u. J. MOTTL, J. Quant. Spectry. Radiat. Transfer **2**, 369 [1962].

²⁵ L. FRIEDMAN, F. A. LONG u. M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. **27**, 613 [1957].

²⁶ W. C. PRICE, J. Chem. Phys. **3**, 256 [1935]; Chem. Rev. **41**, 257 [1947].

²⁷ K. HIGASI, I. OMURA u. H. BABA, J. Chem. Phys. **24**, 623 [1956].

²⁸ D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER u. C. R. BRUNDLE, Molecular Photoelectron-Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1969.

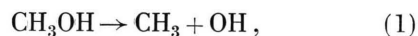
Aus den langwelligen Grenzen der den angeregten Methanolionen zugeordneten Ionisationskontinua lassen sich im Prinzip die höheren Ionisationspotentiale für Methylalkohol bestimmen. Die Festlegung der Grenzwellenlängen ist jedoch in diesen Fällen wegen der immer auftretenden Streuung der Meßpunkte mit einer erheblich größeren Unsicherheit behaftet als die Bestimmung des ersten Ionisierungspotentials. Glücklicherweise sind die höheren Ionisierungspotentiale für Methylalkohol aus der kinetischen Energieanalyse von Photoelektronen (Photoelektronenspektroskopie) her zuverlässig genau bekannt, so daß ein Vergleich möglich ist. Dieser Vergleich ist in Tab. 3 durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß das zweite Ionisationspotential nur um einige Zehntel eV zu hoch bestimmt wird, während das dritte mit dem bekannten Wert noch besser übereinstimmt. Dieses Ergebnis bildet eine wesentliche Stütze für die hier angegebene Interpretation der Ausbeutekurve der Methanolionen als Summe mehrerer Ionisationsprozesse.

Das vierte Ionisationspotential von $17,23 \text{ eV} = 719,5 \text{ Å}$, das in Tab. 3 ebenfalls aufgeführt ist, ist aus der Methanolionenausbeute nicht ersichtlich, jedoch zeigt das M 30 Fragmention bei dieser Wellenlänge einen steilen Anstieg. Prinzipiell läßt sich erwarten, daß die Bildung von angeregten Mutterionen die Ausbeute der Fragmentionen beeinflusst. Ein solcher Einfluß ist mehrfach erkennbar. Zum Beispiel zeigt die Ausbeutekurve für das M 31-Ion nahe 1002 Å einen Knick, der unterhalb dieser Wellenlänge zu einer größeren Ausbeutezunahme führt. In den Daten von CHUPKA und REFEAY ist dieser Knick noch deutlicher ausgeprägt als in Abb. 1. Weiterhin erreicht auch die Ausbeutekurve für das M 31-Ion ein Plateau, von dem aus bei etwa 845 Å , der Wellenlänge des dritten Ionisationspotentials, ein weiterer Anstieg erfolgt. Schließlich ist bei dieser Wellenlänge auch ein ausgeprägter Knick in der Ausbeutekurve des M 29-Ions zu beobachten. Da das M 29-Ion durch sekundäre Fragmentierung, entweder aus dem M 31-Ion oder dem M 30-Ion, entstehen muß, die Ausbeutekurve des M 30-Ions aber in diesem Wellenlängenbereich keine wesentliche Änderung aufweist, ist es wahrscheinlich, daß der bei 845 Å einsetzende Prozeß der M 29-Bildung aus der Fragmentierung des M 31-Ions herrührt.

Wir diskutieren nun die beobachteten Aufttrittspotentiale für Fragmentionen und betrachten zunächst die Ionen CH_3^+ und CH_2^+ (M 15 und M 14).

Das Aufttrittspotential für das CH_3^+ -Ion ist nicht wesentlich verschieden von dem von FRIEDMAN et al.²⁵ angegebenen Bestwert für Elektronenstoß-Ionisation, $\text{AP}(\text{CH}_3^+) = 14,0 \text{ eV}$, jedoch liegt der hier beobachtete Wert für das CH_2^+ -Ion wesentlich niedriger als der entsprechende Wert für Ionisation durch Elektronenstoß [$\text{AP}(\text{CH}_2^+) = 14,5 \text{ eV}$]. Es wird angenommen, daß diese Ionen direkt aus dem Methanol-Mutterion durch Fragmentierung entstehen.

Zieht man von den gemessenen Aufttrittspotentialen die spektroskopisch genau bekannten Ionisationspotentiale¹⁶ für die Radikale CH_3 und CH_2 , $I(\text{CH}_3) = 9,843 \text{ eV}$ bzw. $I(\text{CH}_2) = 10,396 \text{ eV}$, ab, so erhält man die Dissoziationsenergien (oder wenigstens deren obere Grenze) für die Prozesse



Bei der Berechnung der Dissoziationsenergie D ($\text{CH}_2 - \text{H}_2\text{O}$) bleibt unberücksichtigt, daß die Verwirklichung des zweiten Prozesses eine Umlagerung erfordert, die eine Aktivierungsenergie benötigen könnte. Die so berechneten Dissoziationsenergien sind

$$D(\text{CH}_3 - \text{OH}) = (3,98 \pm 0,04) \text{ eV}$$

$$\text{und } D(\text{CH}_2 - \text{H}_2\text{O}) = (3,65 \pm 0,05) \text{ eV}.$$

Sie sind mit den Bildungsenergien der Radikale CH_3 und CH_2 durch folgende Bezeichnungen verknüpft:

$$\begin{aligned} D(\text{CH}_3 - \text{OH}) &= \Delta H_{\text{B}}(\text{CH}_3) \\ &\quad + \Delta H_{\text{B}}(\text{OH}) - \Delta H_{\text{B}}(\text{CH}_3\text{OH}), \\ D(\text{CH}_2 - \text{H}_2\text{O}) &= \Delta H_{\text{B}}(\text{CH}_2) \\ &\quad + \Delta H_{\text{B}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{B}}(\text{CH}_3\text{OH}). \end{aligned}$$

Daraus berechnen sich die Bildungsenergien

$$\Delta H_{\text{B}}(\text{CH}_3) = (1,49 \pm 0,04) \text{ eV},$$

entsprechend $(34,3 \pm 1) \text{ kcal/Mol}$ und

$$\Delta H_{\text{B}}(\text{CH}_2) = (4,11 \pm 0,08) \text{ eV},$$

entsprechend $(94,5 \pm 1,8) \text{ kcal/Mol}$.

Diese Werte stimmen gut mit den von DIBELER et al.³ sowie von CHUPKA⁴ aus der Photoionisation von Methan erhaltenen Bildungsenergien überein. Die verschiedenen Messungen sind in Tab. 4 gegenübergestellt. Die Genauigkeit der von CHUPKA⁴ an-

²⁹ W. A. CHUPKA u. C. LIFSCHITZ, J. Chem. Phys. **48**, 1109 [1968].

Tab. 4. Aus Photoionisationsmessungen bestimmte Bildungswärmen bei 298 °K für CH₃- und CH₂-Radikale.

Radikal	ΔH_B [eV]	ΔH_B [kcal/Mol.]	Ausgangssubstanz	Autor
CH ₃	1,38 ± 0,02	31,8 ± 0,5	CH ₄	DIBELER et al. ³
	1,507 ± 0,004*	34,7 ± 0,1*	CH ₄	CHUPKA ⁴
	1,49 ± 0,04	34,4 ± 0,9	CH ₃ OH	Diese Arbeit
CH ₂	4,07 ± 0,03	93,9 ± 0,7	CH ₄	DIBELER et al. ³
	4,07 ± 0,02*	93,9 ± 0,5	CH ₄	CHUPKA ⁴
	3,96 ± 0,04*	91,3 ± 1,0*	CH ₃	CHUPKA und LIFSCHITZ ²⁹
	4,07 ± 0,05	93,9 ± 1,1	CH ₃ OH	Diese Arbeit

* Da Chupka Bildungsenthalpien für 0 °K angegeben hat, wurden seine Werte auf 298 °K umgerechnet. Siehe auch REFAEY und CHUPKA²¹.

gegebenen Daten ist am größten. Da bei der Berechnung der Bildungsenergien kinetische Energien der Fragmente, Umordnungsenergien und andere mögliche Energieverluste nicht berücksichtigt wurden, legt die gute Übereinstimmung der verschiedenen Ergebnisse es nahe, daß solche Energieverluste recht klein sind. Allerdings ist schon von Chupka darauf hingewiesen worden, daß die durch Photoionisation von Methan bestimmte Bildungsenergie des CH₂-Radikals um etwa 2,3 kcal/Mol größer ist als der durch Photoionisation von CH₃ direkt erhaltene Wert²⁹, was auf eine entsprechende Energieschwelle bei der H₂-Abspaltung hindeutet. Die hier bestimmte CH₂-Bildungsenergie, die auf einem äquivalenten Umlagerungsprozeß mit nachfolgender H₂O-Abspaltung basiert, liegt um einen ähnlichen Betrag höher. Eine Aktivierungsenergie von 2,3 kcal/Mol (0,1 eV) für die CH₂⁺-Bildung aus Methanol kann daher nicht ausgeschlossen werden. Die Dissoziationsenergie $D(\text{CH}_2 - \text{H}_2\text{O})$ würde sich dann ebenfalls um diesen Betrag erniedrigen.

Das hier gemessene Auftrittspotential für das CH₂OH⁺-Ion, M 31, das durch H-Abspaltung aus dem Methanol-Mutterion entsteht, ist wesentlich niedriger als der von FRIEDMAN et al.²⁵ angegebene Bestwert für Ionisation durch Elektronenstoß, AP = 12,15 eV, ist aber auch um etwa 0,1 eV geringer als der von REFAEY und CHUPKA²¹ angegebene Wert von AP = 11,67 eV. Es ist nicht klar ersichtlich, wie dieser Wert erhalten wurde, da Refaey und Chupka bei Methanol nicht wie bei anderen Alkohol Beobachtungen an metastabilen Ionen zu Hilfe nehmen konnten. Der langwellige, unkorrigierte Einsatzzpunkt für das M 31-Ion liegt nach ihren Daten bei 11,58 eV, in guter Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert (s. Tab. 1). Daraus ergibt sich, nach Korrektur für die von Refaey

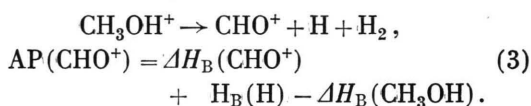
und Chupka benutzte Spektralbreite die Ionenbildungsenergie, $\Delta H_B(\text{CH}_2\text{OH}^+) = 7,28$ eV, oder 168 kcal/Mol, gegenüber der hier bestimmten Bildungsenergie von $(7,21 \pm 0,03)$ eV oder $(166,5 \pm 1)$ kcal pro Mol. Refaey und Chupka fanden außerdem für das Auftrittspotential des CH₂OH⁺-Ions aus Äthanol 11,25 eV, woraus sich $\Delta H_B(\text{CH}_2\text{OH}^+) = 7,30$ eV (~ 168 kcal/Mol) berechnet. HANEY und FRANKLIN³⁰ haben kürzlich durch Messung die kinetische Energie der Fragmentionen bei der Bestimmung von Auftrittspotentialen mittels Elektronenstoßionisation berücksichtigt. Ihre Messungen an Äthanol, Dimethyläther und Methylnitrit ergaben für die Bildungsenergie des CH₂OH⁺-Ions im Mittel (170 ± 5) kcal/Mol. Obwohl damit die Übereinstimmung der mittels Photoionisation und Elektronenstoß-Ionisation erzielten Meßergebnisse recht gut ist, sind die bei der Photoionisation erhaltenen Bildungsenergien immer noch genauer. Der Mittelwert der von REFAEY und CHUPKA²¹, sowie der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse, $\Delta H_B(\text{CH}_2\text{OH}^+) = (167,5 \pm 1,0)$ kcal/Mol (7,26 eV), wird daher als zur Zeit bester Wert vorgeschlagen.

Zur Entstehung des M 30-Ions sei angenommen, daß es aus dem Methanol-Mutterion durch H₂-Abspaltung gebildet wird, und die Struktur des Formaldehydions besitzt. Dann kann man das Auftrittspotential aus den bekannten thermochemischen Daten unter Zuhilfenahme der Ionisierungsenergie für Formaldehyd berechnen. Das hier gemessene Auftrittspotential liegt zwar wesentlich unter dem von REFAEY und CHUPKA²¹ beobachteten Wert, liegt aber noch immer um etwa 0,2 eV höher als der berechnete Wert (s. Tab. 1). Dennoch liegen beide Energien so nahe beieinander, daß die Annahme

³⁰ M. A. HANEY u. J. L. FRANKLIN, Trans. Faraday Soc. **65**, 1794 [1969].

der Formaldehydstruktur gerechtfertigt wird. Dabei ist auch zu beachten, daß der experimentelle Fehler wegen der geringen Ausbeute und des langen Auslaufes der Ausbeutekurve größer ist als bei allen anderen hier bestimmten Auftrittspotentialen. Obwohl es denkbar wäre, daß eine genauere Bestimmung des Auftrittspotentials die Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenem Wert noch verringert, ist diese Möglichkeit unwahrscheinlich. Bei der Umformung des Methanolions in das Formaldehydion wird das 0-ständige H-Atom abgelöst und die Geometrie geändert. Dadurch entsteht notwendigerweise eine Schwingungsanregung des neugebildeten Formaldehydions. Die beobachtete Überschußenergie von 0,22 eV reicht aus, um die zu erwartenden Dehnungs- und Biegungsschwingungen um jeweils ein Quantum anzuregen²⁸.

Das Auftrittspotential des CHO⁺-Ions, M 29, liegt mit $(13,06 \pm 0,1)$ eV erheblich unter dem von FRIEDMAN et al.²⁵, sowie von CUMMINGS und BLEAKNEY³¹, durch Elektronenstoßionisation erhaltenen Wert; 14,2 eV. Der zur CHO⁺-Bildung führende Gesamtprozeß und die zugeordnete thermochemische Beziehung sind



Die Reaktion verläuft sicher nicht, wie angegeben, direkt, sondern in zwei Schritten, wobei als Zwischenprodukt entweder CH₂OH⁺ oder CH₂O⁺ in Frage kommt. Wie bereits besprochen, rührt der steile Anstieg der CHO⁺-Ausbeute oberhalb des höheren Ionisierungspotentials bei 14,64 eV wahrscheinlich von dem Zerfall des CH₂OH⁺-Ions her. Für den Ursprung des CHO⁺-Ions in der Nähe des Einsatzzpunktes gibt es keine Hinweise. Der längere Ausläufer der Ausbeutekurve, ähnlich der des Formaldehydions läßt erwarten, daß die Bildungsenthalpie des CHO⁺-Ions zu hoch bestimmt wird. Tatsächlich errechnet sich als Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{B}}(\text{CHO}^+) = (8,71 \pm 0,1)$ eV, entsprechend $(200,8 \pm 2,3)$ kcal/Mol. Dieser Wert liegt um 0,2 eV höher als der, der sich weiter unten aus den Daten für Formaldehyd ergibt. Er ist ebenfalls größer als der Mittelwert von 8,51 eV, der früher aus Photoionisationsmes-

sungen³² an Formaldehyd, Ameisensäure und Acetaldehyd erhalten wurden, liegt aber noch innerhalb der kombinierten Fehlergrenzen. Trotzdem ist es wahrscheinlich, daß die CHO⁺-Bildung aus Methanol eine Überschußenergie in der Größenordnung von 3 kcal/Mol benötigt. Diese Energie ist jedoch nicht so groß, wie es nach den durch Elektronenstoßionisation erzielten Ergebnissen von FRIEDMAN et al.²⁵ den Anschein hatte. Eine weitere Diskussion der CHO⁺-Bildungswärme erfolgt weiter unten an Hand der bei der Photoionisation von Formaldehyd beobachteten Meßergebnisse.

Formaldehyd: Die Ausbeutekurven für das CH₂O⁺-Mutterion zeigen nahe der Ionisierungsgrenze die bei Photoionisationsprozessen häufig beobachtete Treppenform. Der erste steile Anstieg wird dem O—O-Übergang zugeordnet, dem somit die größte Franck-Condon-Wahrscheinlichkeit zukommt. Weniger ausgeprägte weitere Anstiege bis zu einem zwischen 1000 und 1050 Å erkennbaren Plateau werden durch Übergänge zu höheren Schwingungsniveaus des CH₂O⁺-Ions verursacht, die mit abnehmender Übergangswahrscheinlichkeit stattfinden. Diesem Verhalten nach erleidet Formaldehyd bei der Photoionisation eine sehr geringe Konfigurationsänderung. Diese Interpretation ist in voller Übereinstimmung mit den von TURNER et al.²⁸ publizierten Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie bei Ionisation mit der 584 Å-Helium-Resonanzlinie. Der O—O-Übergang ist dort ebenfalls sehr ausgeprägt, während höhere Schwingungsniveaus wesentlich schwächer angeregt werden. Turner et al. geben als Grundfrequenzen für die beteiligten Normalschwingungen des Formaldehydions an: 2560 cm⁻¹ für die symmetrische C—H-Dehnungsschwingung ν_1 , 1590 cm⁻¹ für die C=O-Dehnungsschwingung ν_2 , und 1210 cm⁻¹ für die H—C—H-Deformationsschwingung ν_3 **. Unter Berücksichtigung dieser Daten ergibt sich aus der Form der CH₂O⁺-Ausbeutekurve (s. Abb. 2), daß im Wellenlängenbereich 1000–1140 Å hauptsächlich die C—H-Dehnungsschwingung bis zum dritten Schwingungsniveau angeregt wird, daneben auch die H—C—H-Deformationsschwingung, während die C=O-Dehnungsschwingung kaum ausgeprägt ist.

³¹ C. S. CUMMINGS u. W. BLEAKNEY, Phys. Rev. **58**, 787 [1940].

³² C. S. MATTHEWS u. P. WARNECK, J. Chem. Phys. **51**, 854 [1969].

** Die entsprechenden Werte für das neutrale Formaldehydmolekül sind $\nu_1=2780$ cm⁻¹, $\nu_2=1744$ cm⁻¹, $\nu_3=1503$ cm⁻¹.

Der erste steile Anstieg der Ionenausbeute nahe der Ionisierungsgrenze verläuft über ein Wellenlängenintervall von 7 Å, was der verwendeten spektralen Bandbreite entspricht. Der Einsatz der Photoionisation ist also sehr scharf, und das Ionisierungspotential ergibt sich recht genau zu $(10,88 \pm 0,02)$ eV. Ein identischer Wert wurde von TURNER et al.²⁸ angegeben. PRICE²⁶ hatte schon 1935 zwei Rydberg-Serien gefunden, die beide demselben Grenzwert, 10,88 eV, zustreben. Fast der gleiche Wert wurde von WATANABE et al.²⁴ aus Photoionisationsmessungen (ohne Ionenanalyse) gefunden. Die verschiedenen in der Literatur angegebenen Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt, um die gute Übereinstimmung der mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnisse hervorzuheben.

In Tab. 2 wurden auch die von TURNER et al.²⁸ gemessenen höheren Ionisierungspotentiale für Formaldehyd eingetragen. Ebenso wie für Methanol läßt auch die Form der Ausbeutekurve der Photoionen des Formaldehyds im Spektralbereich unterhalb 1000 Å eine Stufe erkennen, die sich Anregungszuständen des CH_2O^+ -Ions zuordnen läßt. Unterhalb von 1000 Å weist die Ionenausbeute zunächst ein breites Maximum auf und geht dann fast auf den ursprünglichen Wert zurück. Das Maximum tritt sowohl in der Ausbeute des M 30-Ions als auch des M 29-Ions auf. Dieses Verhalten ist charakteristisch für einen Autoionisationsprozeß, und kann durch direkte Ionisation nicht erklärt werden. Das Zentrum der beiden Maxima liegt bei (931 ± 4) Å, woraus sich die Energie des autoionisierenden Niveaus zu $(13,31 \pm 0,06)$ eV ergibt. Ein von SUGDEN und PRICE³³ in der Elektronenstoßausbeute beobachteter Knick bei 13,1 eV kann daher sicher nicht durch direkte Ionisation hervorgerufen werden, sondern nur durch Autoionisation. Die Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie geben in diesem Energiebereich ebenfalls keine Anzeichen für ein höheres Ionisierungspotential, sondern erst bei 14,09 eV. Dieser Wert trifft auf den steilen Anstieg der Photoionenausbeute bei etwa 880 Å zu. Der Fußpunkt des Anstiegs wird von dem Ausläufer des Autoionisationspeaks überdeckt, dessen Einfluß jedoch durch Extrapolation berücksichtigt werden kann. Dann ergibt sich als Einsatzpunkt für den Übergang zum zweiten Ionisationsniveau die Wellenlänge 880 Å, entsprechend 14,09 eV. Dieser Wert

ist ebenfalls in Tab. 2 angeführt. Er stimmt trotz der Unsicherheit in der Extrapolation gut mit dem von TURNER et al.²⁸ angegebenen zweiten Ionisierungspotential für Formaldehyd überein. Die weiteren von Turner angegebenen höheren Ionisierungspotentiale von 15,85 und 16,25 eV, entsprechend 782 und 763 Å sind aus den in Abb. 2 gezeigten Photoionenausbeutekurven nicht klar erkennbar. Lediglich ein relatives Minimum bei etwa 750 Å weist auf eine mögliche Ionisierungsstufe hin.

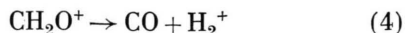
Wir wenden uns nun der Diskussion der Fragmentierungsprozesse und Auftrittsenergien zu (vgl. Tab. 1). Das CHO^+ -Ion, M 29, entsteht aus dem Formaldehyd-Mutterion durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms. Die langwellige Grenze für das Auftreten des CHO^+ -Ions läßt sich durch Extrapolation der Ausbeutekurve für Formaldehyd wesentlich genauer festlegen als es aus den Meßergebnissen für Methanol möglich war. Aus dem gefundenen Auftrittspotential von $(11,89 \pm 0,03)$ eV berechnet sich die CHO^+ -Bildungswärme zu $(8,51 \pm 0,03)$ eV oder (196 ± 1) kcal/Mol. Dieser Wert wurde bereits früher von MATTHEWS und WARNECK³² zusammen mit entsprechenden Ergebnissen für die Bildung von CHO^+ aus Ameisensäure und Acetaldehyd veröffentlicht. Frühere Messungen mittels Elektronenstoßionisation hatten wesentlich höhere Werte erbracht³⁴. HANEY und FRANKLIN³⁰ haben aber kürzlich gezeigt, daß diese Messungen durch Berücksichtigung der im zerfallenden Ion enthaltenen Überschußenergie korrigiert werden müssen. Aus der gemessenen kinetischen Energie des Fragmentions konnten sie die innere Energie des Mutterions abschätzen und erhielten, aus Daten für die Ameisensäure, Acetaldehyd und Acrolein die CHO^+ -Bildungswärme (198 ± 2) kcal. Damit ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen mit den Methoden der Photoionisation und Elektronenstoßionisation erreicht. Es war bereits früher diskutiert worden³², soll hier aber noch einmal erwähnt werden, daß der jetzige Wert der Bildungswärme des CHO^+ -Ions besonders für die Ionisation in Flammen Bedeutung hat. Als Primärreaktion für die Ionenbildung in Flammen wird hauptsächlich die Reaktion $\text{O} + \text{CH} \rightarrow \text{CHO}^+ + e$ angesehen, die nunmehr exotherm verläuft und damit den geforderten Reaktionsbedingungen entspricht.

Für die Bildung des H_2^+ -Ions, M 2, wird der di-

³³ T. M. SUGDEN u. W. C. PRICE, Trans. Faraday Soc. **44**, 116 [1948].

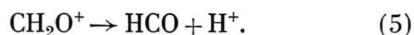
³⁴ H. PRITCHARD u. A. G. HARRISON, J. Chem. Phys. **48**, 2827 [1968]; **50**, 1043 [1969].

rekte Prozeß



angenommen. Das Auftrittspotential von 15,42 eV ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert, der sich aus den bekannten thermochemischen Daten sowie der Ionisierungsenergie für H_2 berechnen läßt: $A(\text{H}_2^+) = 15,40$ eV. Offensichtlich enthalten die Bruchstücke an der Auftrittsgrenze des H_2^+ -Ions keine wesentliche innere Energie, insbesondere keine Schwingungsenergie.

Die Entstehung des Wasserstoffatomions, M 1, erfolgt ebenfalls durch direkte Abspaltung



Das zugehörige Auftrittspotential, $(17,41 \pm 0,07)$ eV, ermöglicht es, die Bildungswärme des HCO-Radikals abzuschätzen. Die Neutralprodukte sind sicher nicht H und CO anstatt HCO, da das entsprechende Auftrittspotential aus den bekannten thermochemischen Daten berechnet werden kann und höher liegt (bei 18,1 eV) als das gemessene Auftrittspotential. Zieht man von diesem das Ionisierungspotential des Wasserstoffatoms, $I(\text{H}) = 13,595$ eV, ab, so erhält man zunächst die Dissoziationsenergie $D(\text{HCO} - \text{H}) = (3,82 \pm 0,07)$ eV, oder $(88,0 \pm 1,0)$ kcal/Mol für den Prozeß:



Obwohl nicht ausgeschlossen werden kann, daß das HCO-Radikal mit einer Anregungsenergie versehen ist und damit die Dissoziationsenergie des Formaldehyd zu groß bestimmt wird, ist die Möglichkeit auf Grund der bisherigen Erfahrung mit Photoionisationsprozessen wenig wahrscheinlich. Wie die obigen Ergebnisse für Methanol demonstrierten, beträgt selbst für Prozesse, bei denen mehr als eine chemische Bindung gelöst wird, die Überschußenergie nur etwa 0,1 eV und beim Auftrennen nur einer Bindung ist die Überschußenergie praktisch vernachlässigbar. Dazu kommt, daß das HCO-Radikal im Grundzustand gewinkelt ist³⁵, so daß beim Abtrennen eines Protons vom Formaldehydion die Konfiguration erhalten bleibt und eine Schwingungsanregung nicht notwendigerweise erfolgen muß. Mit der Annahme, daß die Überschußenergie vernachlässigbar ist, errechnet man für die Bildungswärme

des HCO-Radikals aus der Beziehung

$$D(\text{HCO} - \text{H}) = \Delta H_{\text{B}}(\text{HCO}) + \Delta H_{\text{B}}(\text{H}) - \Delta H_{\text{B}}(\text{CH}_2\text{O})$$

den Wert $\Delta H_{\text{B}}(\text{HCO}) = (0,43 \pm 0,07)$ eV, entsprechend $(9,9 \pm 1,6)$ kcal/Mol. Daraus ergeben sich weiterhin Daten für die Dissoziationsenergie des HCO-Radikals und dessen Ionisierungspotential. Diese Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Vergleich von thermochemischen Daten, die mit dem HCO-Radikal zusammenhängen.

Prozeß	Energie [eV]	Energie [kcal/Mol.]	Literatur
$D(\text{HCO}-\text{H})$	3,35	77	KLEIN und SCHOEN ³⁹
	$\sim 3,82$	~ 88	KERR ⁴⁰
$\Delta H_{\text{B}}(\text{HCO})$	$3,82 \pm 0,07$	$88,0 \pm 1,6$	Diese Arbeit
	0,47	11	CALVERT ³⁸
	$0,35 \pm 0,10$	8 ± 2	HANEY und FRANKLIN ³⁰
$D(\text{HCO})$	$0,43 \pm 0,07$	$9,9 \pm 1,6$	Diese Arbeit
	0,67	15	CALVERT ³⁸
	$0,76 \pm 0,1$	$17,5 \pm 2$	HANEY und FRANKLIN ³⁰
$I(\text{HCO})$	$0,68 \pm 0,07$	$15,7 \pm 1,5$	Diese Arbeit
	$8,24 \pm 0,13$	190 ± 3	HANEY und FRANKLIN ³⁰
	$8,13 \pm 0,13^*$	$188 \pm 3^*$	Diese Arbeit

* Unter Verwendung des von MATTHEWS und WARNECK³² angegebenen Mittelwertes für $\Delta H_{\text{B}}(\text{CHO}^+)$.

Die hier bestimmte Bildungswärme des HCO-Radikals unterscheidet sich erheblich von den früher mittels Elektronenstoßmethoden gefundenen Werten^{36, 37}, jedoch haben HANEY und FRANKLIN³⁰, unter Berücksichtigung der dabei anscheinend nicht vernachlässigbaren Anregungsenergie der Fragmente, kürzlich den Wert $\Delta H_{\text{B}}(\text{HCH}) = (8 \pm 3)$ kcal pro Mol erhalten, wobei sie als Ausgangssubstanz Methyl- und Äthylformiat und Acrolein benutzten. Ihre Energiekorrektur betrug 16–26 kcal/Mol. Die recht gute Übereinstimmung des hier gefundenen Wertes für die HCO-Bildungswärme und dem von Haney und Franklin unterstützt die bei der Auswertung der Meßergebnisse gemachten Annahmen.

Die hier gefundenen Werte für die Dissoziationsenergie von Formaldehyd und die Bildungswärme des HCO-Radikals sind die größeren der beiden in der Literatur diskutierten Werte. Eine eingehende Analyse der bei der Photolyse von Formaldehyd

³⁵ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3, Van Nostrand, Princeton 1966, p. 495.

³⁶ R. I. REED u. J. C. D. BRAND, Trans. Faraday Soc. **54**, 478 [1958].

³⁷ T. W. SHANNON u. A. G. HARRISON, Can. J. Chem. **39**, 1392 [1961].

und anderen Aldehyden beobachteten Temperaturabhängigkeiten führte CALVERT³⁸ zu dem Schluß, daß $D(\text{H} - \text{CO}) = 15$ und $D(\text{HCO} - \text{H}) = 91$ kcal/Mol, während KLEIN und SCHOEN³⁹ auf Grund der Tatsache, daß in der Photolyse von Formaldehyd bei 3650 Å noch H-Atome auftraten, die Werte $D(\text{H} - \text{CO}) = 26$ und $D(\text{HCO} - \text{H}) = 77$ kcal/Mol postulierten. Dieses Ergebnis berücksichtigte allerdings nicht die Möglichkeit, daß der beobachtete geringe Effekt durch thermisch angeregte H_2CO -Moleküle hervorgerufen werden könnte. Unter Verwendung der neueren Bildungswärme für Formaldehyd^{17, 18} erniedrigt sich Calverts Wert für $D(\text{HCO} - \text{H})$ auf 89 kcal/Mol. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis, das hier aus der Photoionisation von Formaldehyd erhalten wurde. Es ist ebenfalls im Einklang mit den Überlegungen von KERR⁴⁰, nach denen die Dissoziationsenergie von Formaldehyd ungefähr gleich der von Acetaldehyd sein sollte, für die ein Wert von 88 kcal

pro Mol festgelegt worden ist. Zusammenfassend läßt sich daher feststellen, daß die aus dem Auftrittspotential des H^+ -Ions errechnete Dissoziationsenergie für Formaldehyd $D(\text{HCO} - \text{H}) = 88,0$ kcal/Mol und die HCO -Bildungswärme von 9,9 kcal/Mol die Ergebnisse von CALVERT³⁸, HANEY und FRANKLIN³⁰ sowie die Überlegungen von KERR⁴⁰ bestätigt. Daraus folgen die in Tab. 5 zusammengestellten thermochemischen Daten. Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß zum erstenmal die mittels sehr unterschiedlicher Methoden erhaltenen Ergebnisse in Einklang gebracht werden und damit die Bildungs- und Dissoziationsenergien festgelegt werden.

Weitere Arbeiten sind notwendig, um die Genauigkeit der Daten zu verbessern.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde bei der GCA-Corporation Bedford, Mass., USA, durchgeführt und von der National Aeronautics and Space Administration unterstützt.

³⁸ J. G. CALVERT, J. Phys. Chem. **61**, 1206 [1957]; J. Chem. Phys. **29**, 954 [1958].

³⁹ R. KLEIN u. L. J. SCHOEN, J. Chem. Phys. **24**, 1094 [1956]; **29**, 953 [1958].

⁴⁰ J. A. KERR, Chem. Rev. **66**, 465 [1966].