

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang · Nr. 11 · Seite 327–350 · 7. Juni 1958

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionen und Eigenschaften freier Radikale und Atome

Von Dr. H. D. BECKEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Es werden zunächst die Wirkungsweise und die wesentlichen apparativen Merkmale der bei der Untersuchung schneller Reaktionen benutzten Massenspektrometertypen zusammengefaßt. Mit ihrer Hilfe ist es nicht nur möglich, kurzlebige Zwischenprodukte chemischer Reaktionen qualitativ nachzuweisen, sondern auch die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der betr. Reaktionen zu messen. Es ergeben sich u. a. wesentliche Hinweise auf den Ablauf von Flammenreaktionen wie die von Methan-Sauerstoff, Wasserstoff-Sauerstoff, Diäthyläther-Sauerstoff oder die Gasphasen-oxydation von Acetaldehyd. Hinzu kommen Ergebnisse über die Vorgänge an Katalysator-Oberflächen. Auch zur Aufklärung der Reaktionen von Atomen und Radikalen aus elektrischen Entladungen und photochemischen Umsetzungen können massenspektrometrische Messungen beitragen. Durch die Verwendung von Feldemissions-Ionenquellen ergeben sich Möglichkeiten zum weiteren Ausbau dieses noch jungen Arbeitsgebietes.

Einleitung

In den letzten Jahren haben die Untersuchungen über schnelle Gasreaktionen ständig an Interesse gewonnen. Unter „schnellen“ Reaktionen sollen hier solche Gasreaktionen verstanden werden, bei denen freie Radikale oder Atome kurzer Lebensdauer als Zwischenprodukte auftreten. Besonders handelt es sich hierbei um thermische Zersetzungreaktionen, Flammenreaktionen, photochemische Reaktionen, Reaktionen von Atomen und Radikalen, die in elektrischen Entladungen erzeugt werden und schließlich um bestimmte Gasionen-Reaktionen.

Der Nachweis von z. T. äußerst kurzlebigen Zwischenprodukten ist mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden und erforderte analytische Spezialmethoden. Als sehr erfolgreich erwiesen sich vor allem die *Panethsche Spiegelmethode*¹⁾ und der spektroskopische Nachweis von freien Radikalen und Atomen. Zahlreiche Zwischenprodukte aus der oben genannten Gruppe von Reaktionen konnten besonders mit Hilfe der *Panethschen Methode* nachgewiesen werden. Diese Methode ist jedoch nur bei niedrigen Drücken und sauerstoff-freien Systemen anwendbar. Die spektroskopische Methode ist auf den Nachweis von Atomen und ganz einfach gebauten Radikalen wie OH, CH, SO usw. beschränkt. Bei komplizierter gebauten Radikalen nehmen die Schwierigkeiten der Deutung der Spektren rasch zu, insbesondere wenn sich die Spektren zahlreicher Reaktionsprodukte überlagern. Außerdem ist die Anwendung auf Verbrennungsreaktionen wegen der Absorption des Sauerstoffs im *Schumann-Gebiet* begrenzt.

Die massenspektrometrische Methode des Nachweises kurzlebiger Reaktions-Zwischenprodukte besitzt den Vorteil, daß sie vom Bereich kleinsten Druckes bis zu einigen Hundert Torr anwendbar ist, daß sie nicht auf sauerstoff-freie Systeme beschränkt ist, und daß die Radikal-Konzentrationen bei Variation gewisser Parameter kontinuierlich und schnell meßbar sind.

Natürlich hat auch die massenspektrometrische Methode ihre charakteristischen Schwierigkeiten und Begrenzungen;

¹⁾ F. Paneth u. W. Hoferditz, Ber. dtsch. chem. Ges. 62 B, 1335 [1929].

jedoch ist sie in mehrfacher Richtung noch sehr entwicklungsfähig. Kürzere Zusammenfassungen über das Arbeitsgebiet wurden u. a. von *Robertson*²⁾, *Dunning*³⁾ und *Ouellet*⁴⁾ gegeben^{4a)}.

Die Versuchsmethoden

Allgemeines

Bei einer normalen Gasanalyse befindet sich das massenspektrometrisch zu untersuchende Gas in einem Vorratskolben von meist einigen Litern Inhalt unter einem Druck von etwa 10^{-1} – 10^{-2} Torr und strömt durch ein enges Diaphragma in den Ionisierungsraum des Massenspektrometers, in dem ein Druck von etwa 10^{-4} – 10^{-5} Torr herrscht. Dort wird es von einem scharf gebündelten Elektronenstrahl von etwa 50–70 eV Energie durchquert, wobei ein Teil des Gases ionisiert wird. Die Ionen werden durch ein schwaches elektrisches Feld aus dem Ionisierungsraum herausgezogen, durch ein stärkeres elektrisches Feld von meist einigen Kilovolt beschleunigt und mittels eines elektrostatischen Linsensystems auf den engen Eintrittsspalt des Massenspektrometers fokussiert. Das aus dem Eintrittsspalt austretende, schwach divergierende Ionenbündel wird durch ein magnetisches Sektorfeld von 60° , 90° oder 180° Öffnungswinkel abgelenkt, wobei eine Dispersion des Ionenstrahls entsprechend den m/e -Werten der Ionen eintritt. Ein Ionenbündel mit einem bestimmten m/e -Wert kann durch Variation der Ionen-Beschleunigungsspannung oder des Magnetfeldes auf den Ausgangsspalt fokussiert werden und erzeugt dort ein Bild des Eingangsspaltes. Nach Durchquerung des Ausgangsspaltes werden die Ionen in einem *Faraday-Käfig* gesammelt und mit einem Elektrometer-

²⁾ A. J. B. Robertson: *Mass Spectrometry*, Methuen u. Co., London 1954.

³⁾ W. J. Dunning, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 9, 23 [1955].

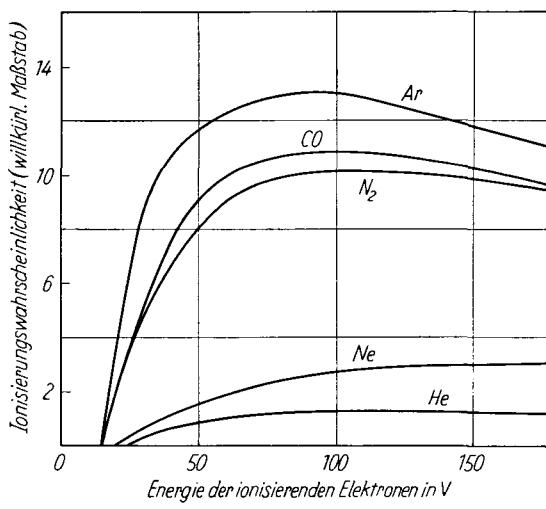
⁴⁾ C. Ouellet: *Experientia Suppl. VII*, Birkhäuser, Basel 1957.

^{4a)} Vgl. a. H. Neuert, diese Ztschr. 61, 369 [1949], 65, 454 [1953].

röhren-Verstärker registriert. Mit Schwingkondensator-Elektrometern lassen sich noch Ionenströme von ca. 10^{-15} Amp nachweisen. Bei noch kleineren Ionenströmen werden Sekundärelektronen-Vervielfacher benutzt, deren unterste Nachweisgrenze bei 10^{-20} Amp liegt.

Apearance-Potential-Messungen

Wenn man die Elektronenenergie von Null ausgehend allmählich steigert, wird ein kritischer Wert erreicht, bei dem erstmalig ein kleiner Teil der Moleküle ionisiert wird. Diesen Wert bezeichnet man als „Appearance-Potential“. Steigert man die Elektronen-Beschleunigungsspannung weiter, so steigt der Ionenstrom rasch an (Bild 1), um



A 854.1

Bild 1

Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von der Elektronenenergie für verschiedene Gase

schließlich einem Maximalwert zuzustreben. Da infolge der Maxwell-Verteilung der die Glühkathode verlassenden Elektronen der Beginn der Ionenbildung nicht ganz scharf definiert ist, ist die Festlegung des genaueren Wertes des Appearance-Potentials je nach dem gewählten Extrapolations-Verfahren mit einer gewissen Willkür behaftet. Außerdem können Kontaktpotentiale und andere Apparatefaktoren zu einer fehlerhaften Bestimmung des Absolutwertes der Elektronenenergie führen. Zur genaueren Messung eines Appearance-Potentials bestimmt man daher stets die Differenz zwischen dem Appearance-Potential eines Standardgases (meist eines Edelgases) und des zu untersuchenden Gases. Wenn man zu dieser Differenz den Absolutwert des Appearance-Potentials des Standardgases (z. B. die spektroskopisch bestimmte Ionisierungsenergie eines Edelgases) addiert, so erhält man den Absolutwert des Appearance-Potentials des zu untersuchenden Gases. Für die Bestimmung des Appearance-Potentials aus den experimentell gefundenen Ionisierungskurven sind bei den hier zu behandelnden Arbeiten meist die Extrapolationsmethoden von Honig⁵), McDowell und Warren⁶) und Lossing, Tickner und Bryce⁷) benutzt worden.

Bei normalen massenspektrometrischen Analysen beträgt die Energie der ionisierenden Elektronen etwa 50–70 eV, weil dies dem Maximum der Ionisierungsfunktion entspricht und man daher eine hohe, von Energieschwankungen der Elektronen relativ unabhängige Ionenausbeute erreicht. Da ein solcher Wert der Elektronenenergie wesentlich oberhalb der Ionisierungsenergie der Mole-

⁵) R. E. Honig, J. chem. Physics 16, 105 [1948].

⁶) C. A. McDowell u. J. Warren, Discuss. Faraday Soc. 10, 53 [1951].

⁷) F. P. Lossing, A. W. Tickner u. W. A. Bryce, J. chem. Physics 19, 1254 [1951].

keln liegt, werden nicht nur die „Muttermoleküle“ ionisiert, sondern es entstehen auch Moleköl-Bruchstück-Ionen. Für die Bildung eines Bruchstück-Ions muß die Summe folgender Energiebeträge aufgebracht werden: die Dissoziationsenergie für die Trennung des Bruchstückes von der Muttermolekel, die Ionisierungsenergie des Bruchstücks und die Translationsenergie der auseinanderfliegenden Molekölteile (u. U. auch Anregungsenergie). Mit Hilfe bestimmter experimenteller Methoden läßt sich der Überschuß der Translationsenergie der Moleköl-Bruchstücke gegenüber der thermischen Energie qualitativ bestimmen; vielfach ist er nahezu gleich Null, nach Stevenson⁸) z. B. dann, wenn bei der Dissoziation einer Moleköl R_1R_2 durch Elektronenstoß entsprechend der Gleichung $R_1R_2 + e^- \rightarrow R_1^+ + R_2 + 2e^-$ für die Ionisierungsenergien I gilt:

$$I(R_1) < I(R_2).$$

Nachweis von freien Radikalen

Aus dem über die Appearance-Potentiale gesagten ergibt sich eine wichtige Methode zum qualitativen Nachweis von freien Radikalen oder Atomen. Wählt man nämlich die Elektronenenergie so, daß sie unterhalb des Appearance-Potentials für die Bildung des betreffenden Radikal-Ions aus einer stabilen Moleköl durch dissoziative Ionisierung liegt, aber größer als die Ionisierungsenergie des freien Radikals ist, so erhält man am Auffänger des Massenspektrometers bei der Masse des Radikals einen „Peak“ (Maximum), den man dem freien Radikal zuordnen kann. Die Methode ist natürlich nicht anwendbar, wenn das Appearance-Potential für die Bildung des Radikal-Ions aus einer stabilen Moleköl niedriger als die Ionisierungsenergie des Radikals ist, was dadurch bedingt sein kann, daß außer dem positiv geladenen Radikal-Ion ein negativ geladenes Moleköl-Bruchstück entsteht, wobei durch die Elektronenaffinität das Appearance-Potential erniedrigt wird. Aus dem Appearance-Potential für die Bildung eines Radikal-Ions aus einer stabilen Moleköl läßt sich unter Zuhilfenahme des massenspektrometrisch oder spektroskopisch bestimmten Wertes der Ionisierungsenergie des Radikals die Dissoziationsenergie für die Radikal-Bildung berechnen, falls die Anfangsenergien der Moleköl-Bruchstücke praktisch gleich Null sind. Andernfalls stellt die Dissoziationsgrenze eine obere Grenze dar. Kennt man umgekehrt aus thermochemischen Daten die Dissoziationsenergie, so läßt sich die Ionisierungsenergie des Radikals bzw. die obere Grenze deselben angeben.

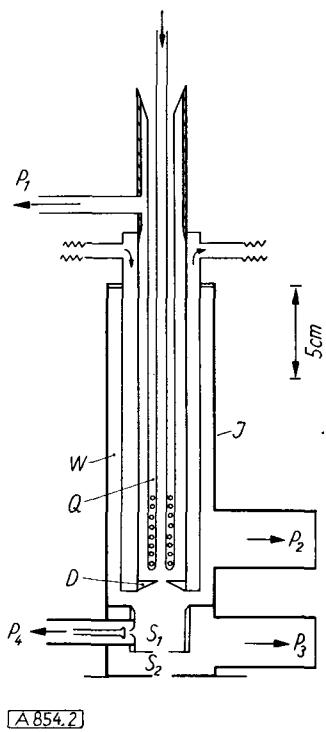
Thermische Zersetzungsreaktionen

Die Pionierarbeit auf dem Gebiete der Untersuchung schneller Reaktionen mit dem Massenspektrometer ist die von Eltenton⁹) (1947). Zur Erzeugung von freien Radikalen und zum Einführen derselben in den Ionisierungsraum des Massenspektrometers konstruierte er einen „Reaktor“, dessen Grundausrührung auch von anderen Forschern (mit gewissen Änderungen) übernommen wurde, und die hier vereinfacht beschrieben werden soll (s. Bild 2). Zunächst werden durch thermische Zersetzung von Molekülen freie Radikale erzeugt und in den Ionisierungsraum überführt. Hierbei müssen die Moleküle einen praktisch stoßfreien Weg zurücklegen. Deshalb strömt das zu untersuchende Gas mit einem Partialdruck von einigen 10^{-3} Torr in einem laminaren Strom eines inerten Trägergases von meist einigen Torr an ein Diaphragma (D) heran, durch welches der Druckunterschied zu dem im Ionisierungsraum herrschenden Druck von maximal 10^{-3} Torr aufrechterhalten wird.

⁸) D. P. Stevenson, Discuss. Faraday Soc. 10, 35 [1951].

⁹) G. C. Eltenton, J. chem. Physics 15, 455 [1947].

Der Reaktor besteht aus einem wassergekühlten Stahlrohr (W), welches den doppelwandigen Quarz-Ofen (Q) enthält, durch den das reagierende Gas einströmt. Zwischen den Quarzwänden befinden sich am unteren Ende ein

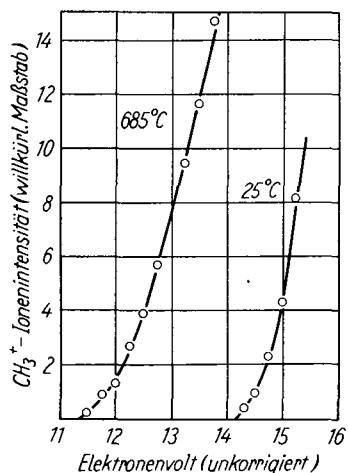


A 854.2

Bild 2

Niederdruck Quarz-Reaktor an der Ionisierungskammer des Massenspektrometers. Gehäuse I, Wasserkühler W, doppelwandige Quarzröhre Q, Diaphragma D, Ionendurchgangsschlüsse S₁ und S₂, Zuleitungen zu den Pumpen P₁, P₂, P₃ und P₄

Heizelement und ein Thermoelement. Die Hauptmenge des Gases strömt nach dem Passieren der heißen Zone in dem mit Wasser gekühlten Stahlrohr nach oben und wird durch eine Quecksilber-Diffusionspumpe abgepumpt. Drei weitere Pumpen (P 2–P 4) dienen zur Aufrechterhaltung des Vakuums im Ionisierungsräum und Spektrometerrohr bzw. zum Abpumpen der Moleküle, die auf den Heizfaden zur Erzeugung des Elektronenstroms treffen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wird so reguliert, daß die Aufenthaltsdauer in der heißen Zone etwa 10⁻³ sec beträgt.



A 854.3

Bild 3

Ionisierungsfunktionen von CH_3^+ bei heißem und kaltem Reaktor. In einem Äthan-Strom mit 0,6 % $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ werden genügend Radikale erzeugt, um das normale Appearance-Potential um etwa 3 Volt zu erniedrigen. Reaktionsdruck ca. 0,2 mm

Die in der Reaktion gebildeten Radikale werden folgendermaßen nachgewiesen: Das zu untersuchende Radikallion wird zunächst durch dissoziierenden Elektronenstoß im 50 Volt-Bereich aus einer Muttermolekel gebildet; dann wird die Elektronenenergie bis unter das Appearance-Potential erniedrigt, wodurch der Ionen-Peak am Auffänger verschwindet. Dann wird die Temperatur des Heizofens langsam gesteigert, so daß sich durch thermische Zersetzung freie Radikale bilden können, was an dem Wiederanstieg des Ionen-Peaks am Auffänger erkennbar ist. Bild 3 zeigt die Ionisierungsfunktion der bei 685 °C aus Bleitetramethyl gebildeten freien CH_3^+ -Radikale und der durch Elektronenstoß aus $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ bei 25 °C gebildeten CH_3^+ -Radikale. Für die Ionisierungsenergie der CH_3 -Radikale fand Eltenton den um 1,4 eV zu hohen Wert 11,3 eV, während Hippel und Stevenson¹⁰⁾ schon früher durch thermische Zersetzung von $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ in der Ionenquelle bei etwa 10⁻⁵ Torr $10,0 \pm 0,1$ eV (später¹¹⁾ $9,85 \pm 0,1$ eV) gefunden hatten. Wenn die Differenz zwischen der Ionisierungsenergie des Radikals und dem Appearance-Potential für die Bildung des Radikal-Ions aus einer Muttermolekel hinreichend groß ist (bei aus Äthan entstehenden Methyl-Radikalen z. B. 4,4 eV), liegt die Grenze der Nachweisbarkeit von Methyl-Radikalen bei einem einfachen Massenspektrometer bei 0,001 %.

Zur Absolutbestimmung der Konzentration freier CH_3 -Radikale muß man eine Vergleichsmessung mit bekannter CH_3 -Konzentration machen. Hierzu wird $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ soweit erhitzt, bis es vollständig dissoziert ist. Aus dem Partialdruck des $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ kann man den der CH_3 -Radikale und damit ihre Empfindlichkeit berechnen. Für die Kalibrierung von CH_2 -Radikalen kann z. B. Diazomethan und für die von C_2H_5 -Radikalen $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ benutzt werden.

Eltenton⁹⁾ untersuchte die thermische Zersetzung von Methan, Äthan, Propan, Propylen, Butan und Dimethyläther, wobei es sich allerdings nur um orientierende Messungen handelte. Beim Erhitzen von Methan auf 950 °C wurden Methyl-Radikale gefunden. Aus der Temperaturabhängigkeit der CH_3 -Konzentration ergab sich eine Aktivierungsenergie für die CH_3 -Bildung von etwa 46 kcal. CH_2 -Radikale und H-Atome wurden nicht gefunden. Aus der Maximalkonzentration von CH_3 -Radikalen aus $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ und der Konzentration bei einer bestimmten Temperatur sowie der Verweilzeit des Gases in der Reaktionszone läßt sich die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von CH_3 -Radikalen aus $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ berechnen. Aus der Temperaturabhängigkeit derselben ergibt sich die Aktivierungsenergie. Eltenton fand: $k = 1,5 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{28200}{RT}} \text{ sec}^{-1}$.

Grundsätzlich ergibt sich also die Möglichkeit, mit dem Massenspektrometer nicht nur kurzlebige Zwischenprodukte chemischer Reaktionen qualitativ nachzuweisen, sondern auch die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der zugehörigen Reaktionen zu messen.

Auf diese Weise wurde z. B. die Konstante der Rekombinationsgeschwindigkeit für CH_3 -Radikale von Lossing und Mitarbeitern gemessen. Lossings Versuchsmethode unterscheidet sich von der Methode Eltentons, dem es hauptsächlich um die experimentelle Erschließung des ganzen Arbeitsgebietes und um die qualitative Aufklärung einiger Reaktionen ging. Für die quantitative Messung von Radikal-Konzentrationen ist die Eltentonsche Methode nicht sehr geeignet, da der Ionenstrom bei niedriger Elektronenenergie sehr stark von letzterer abhängt und einen sehr kleinen Absolutwert besitzt.

¹⁰⁾ J. A. Hippel u. D. P. Stevenson, Physic. Rev. 63, 121 [1943].

¹¹⁾ A. Langer, J. A. Hippel u. D. P. Stevenson, J. chem. Physics 22, 1836 [1954].

Lossing und Tickner¹²⁾ benutzen die Methode der Herabsetzung der Elektronenenergie unter das Appearance-Potential für die dissoziative Bildung des Radikal-Ions nur zum qualitativen Nachweis eines freien Radikals und setzen für quantitative Messungen die Elektronenenergie auf 50 eV herauf. Die Ionenintensität wird einmal mit und einmal ohne Reaktion gemessen. Aus der Differenz kann die Radikal-Konzentration berechnet werden. Zur Bestimmung der Empfindlichkeit (Peak-Höhe je Druck-Einheit) der Methyl-Radikale wird die thermische Zersetzung von Quecksilber-Dimethyl und Di-tertiär-butylperoxyd benutzt. Zur Bestimmung des Partialdrucks der Methyl-Radikale wird die Intensität des $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ -Molekels-Ions gemessen, die bei wachsender Zersetzung sinkt. Bei steigender Temperatur muß die Abnahme der Empfindlichkeit des unzersetzten $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ berücksichtigt werden (Bild 4). Bei zersetzbaren Stoffen muß die Empfindlichkeit bei höheren Temperaturen extrapoliert werden. Für die Geschwindigkeitskonstante des Di-tertiär-butylperoxyd wurde bei 350 °C 310 sec⁻¹ und für die Aktivierungsenergie etwa 37 kcal in guter Übereinstimmung mit Werten aus kalorischen Daten gefunden.

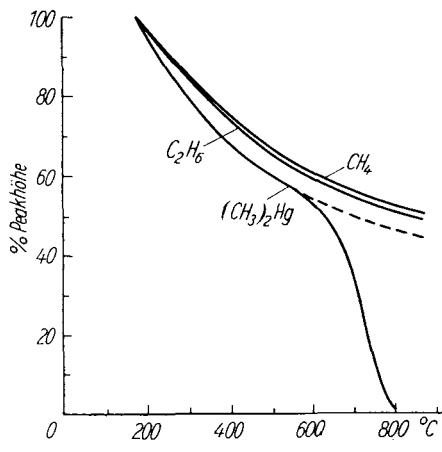


Bild 4
Typische Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit

Die Kenntnis der Rekombinationsgeschwindigkeit der Methyl-Radikale ist wichtig, weil bei vielen reaktionskinetischen und photochemischen Untersuchungen Reaktionsgeschwindigkeiten relativ zur Rekombinationsgeschwindigkeit der CH_3 -Radikale gemessen werden. Ingold und Lossing¹³⁾ bauten zur Messung der CH_3 -Rekombination einen beweglichen Quarz-Ofen in den beschriebenen Reaktor ein, der in Abständen von je 0,5 cm vom Diaphragma zurückgezogen werden kann. Die Differenz der Partialdrucke der Reaktionsprodukte aus der $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ -Zersetzung vor und nach 0,5 cm Verschiebung des Ofens wird der Reaktion in dieser Zone zugeordnet. Äthan wird durch eine Wandreaktion 1. Ordnung der CH_3 -Radikale und durch eine Volumenrekombinations-Reaktion 2. Ordnung der CH_3 -Radikale gebildet. Im ersten Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der CH_3 -Konzentration, im zweiten Falle proportional dem Quadrat der CH_3 -Konzentration. Trägt man daher

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6^*]}{dt} / [\text{CH}_3] = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} / [\text{CH}_3]$$

gegen $[\text{CH}_3]$ auf, so erhält man gerade Linien, aus deren Neigung sich die Geschwindigkeitskonstante der Volumenrekombination und aus deren Ordinatenabschnitt sich die-

¹²⁾ F. P. Lossing u. A. W. Tickner, ebenda 20, 907 [1952].
¹³⁾ K. U. Ingold u. F. P. Lossing, ebenda 21, 1135 [1953].

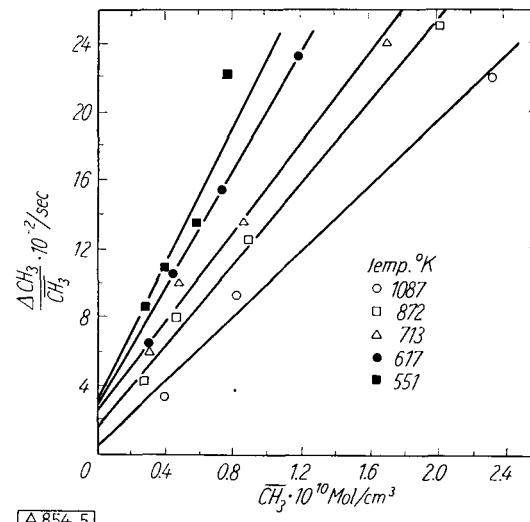
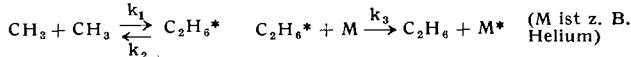


Bild 5
Rekombinationsgeschwindigkeit der Methyl-Radikale

jenige der Wandreaktion ergibt (Bild 5). Die Wandreaktion wurde nicht genau untersucht. Für die Volumenrekombination wurde der Lindemannsche Mechanismus angenommen:



$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6^*]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3]^2 - k_2 [\text{C}_2\text{H}_6^*] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_6^*] [\text{M}] = 0 \quad (\text{stationärer Zustand})$$

$$\text{Daraus ergibt sich: } [\text{C}_2\text{H}_6^*] = \frac{k_1 [\text{CH}_3]^2}{k_2 + k_3 [\text{M}]}$$

$$\frac{d}{dt} [\text{C}_2\text{H}_6] = -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} [\text{CH}_3] = k_3 [\text{C}_2\text{H}_6^*] [\text{M}] = \frac{k_1 k_3 [\text{M}] [\text{CH}_3]^2}{k_2 + k_3 [\text{M}]}$$

Wenn die Lebensdauer der aktivierten Äthan-Molekeln kurz gegen die Zeit zwischen zwei Stößen ist, wird $k_3 [\text{M}] \ll k_2$ und $-\frac{1}{2} \frac{d}{dt} [\text{CH}_3] = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{M}] [\text{CH}_3]^2$.

In einer ergänzenden Mitteilung zeigten Ingold, Henderson und Lossing¹⁴⁾, daß diese Bedingung erfüllt ist und die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Helium-Druck ist. Die Bruttoaktivierungsenergie setzt sich aus den Aktivierungsenergien der drei Teilreaktionen zusammen, $E = E_1 + E_3 - E_2$. E_1 und E_3 sind nahezu gleich Null, E ist also ungefähr gleich $-E_2$ (1,5 kcal). Hieraus erklärt sich der negative Temperaturkoeffizient der Reaktion: Bei Temperaturerhöhung sinkt infolge erhöhter Dissoziation der angeregten Äthan-Moleküle (Reaktion 2) die Rekombinationsgeschwindigkeit der Methyl-Radikale. Der Stoßausbeutefaktor beträgt 0,022 bzw. 0,14 bei 1248 ° bzw. 398 °K. Lossing, Ingold und Tickner¹⁵⁾ untersuchten ferner die thermische Zersetzung von Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Dimethyläther und Dioxan. Äthylenoxyd wurde am genauesten untersucht: Die Zersetzungreaktion ist 1. Ordnung; für die Aktivierungsenergie wurde 42,1 kcal gefunden. Für die Geschwindigkeitskonstante bei 850 °C ergab sich 42,4–55,2 sec⁻¹. Zwei Primärreaktionen mit der in Klammern angegebenen Häufigkeit wurden gefunden:

1. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ (40 %)
2. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$ (60 %)

Der Inhibitionseffekt von NO auf die Zersetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ wurde untersucht; die CH_3 - und CH_4 -Konzentration sank bei NO-Zusatz im konstanten Verhältnis

$$\frac{\Delta [\text{CH}_4]}{\Delta [\text{CH}_3]} = 0,60.$$

¹⁴⁾ K. U. Ingold, I. H. S. Henderson u. F. P. Lossing, ebenda 21, 2239 [1953].

¹⁵⁾ F. P. Lossing, K. U. Ingold u. A. W. Tickner, Discuss. Faraday Soc. 14, 34 [1953].

Die Stoßausbeute der Reaktion des NO mit CH_3 wurde bestimmt; sie beträgt 2,6 bis $1,4 \cdot 10^{-4}$ bei 950°C . Auch hier besteht gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden bestimmten Werten verschiedener Forscher. Die Aktivierungsenergie ist nahezu gleich Null. Unter der Voraussetzung, daß alles bei der Zersetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ gebildete Äthan durch die Rekombination von CH_3 -Radikalen entsteht, ließ sich die Stoßausbeute dieser Rekombinationsreaktion bestimmen. Sie betrug 2,1 bzw. $2,9 \cdot 10^{-2}$ bei 975° bzw. 925°C in guter Übereinstimmung mit dem aus der Zersetzung von $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ gefundenen Wert.

Die Ionisierungsenergie einer größeren Zahl von freien Radikalen und deren Bindungsenergien in organischen Molekülen wurde von *Lossing* und Mitarbeitern¹⁶⁾ bestimmt.

Verbrennungsreaktionen

Die ersten Untersuchungen über Niederdruck-Flammen mit dem Massenspektrometer stammen von *Eltenton*⁹⁾. Der geschilderte Reaktor (Bild 2) wurde für diese Messungen abgeändert. Der Ofen besteht aus Stahl; das Diaphragma – eine Golddüse – besitzt praktisch die gleiche Temperatur wie der Ofen. Die Gase werden getrennt in den Reaktor eingeführt; die Flamme bildet sich unmittelbar vor dem Diaphragma. Der Druck wird mit einem pneumatischen Analogon zur *Wheatstone*-Brücke konstant gehalten. Die Versuchsmethode besteht darin, pulsierende oder oszillierende Flammen zu erzeugen. Die Konzentration der Reaktionsprodukte ist in verschiedenen Zonen der Flamme verschieden groß. Durch die Vor- und Rückwärtsbewegung der oszillierenden Flamme werden von der Diaphragmaöffnung die verschiedenen Flammenzonen erfaßt und somit der Analyse zugänglich. Konzentrationsmaxima werden beim Vor- und Rückgang der Flamme im Massenspektrum spiegelbildlich verdoppelt (s. Bild 6). Als zusätzliche

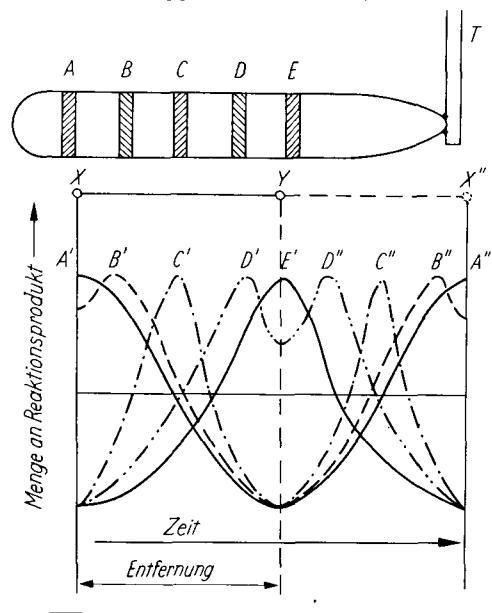


Bild 6

Schematische Darstellung der Reaktionszonen in einer horizontalen, über das Diaphragma pulsierenden Flamme. Wenn das Diaphragma sich von X nach Y bewegt, entsprechend einer Verlängerung der Flamme, gehen die Intensitäten der Zonenprodukte ABCDE, welche in die Ionisierungskammer eintreten, durch Maxima A', B', C', D' und E'. Wenn die Flamme sich zurückzieht, wird der Kurvenverlauf wiederholt, und die Maxima in einer ungefalteten Zeitskala erscheinen bei D'', C'', B'' und A''.

¹⁶⁾ F. P. Lossing, K. U. Ingold u. I. H. S. Henderson, J. chem. Physics 22, 621, 1489 [1954]; F. P. Lossing u. J. B. Farmer, Canad. J. Chem. 33, 861 [1955]; J. B. Farmer, F. P. Lossing, D. G. H. Marshden u. C. A. McDowell, J. chem. Physics 24, 52 [1956]; F. P. Lossing u. D. G. H. Marshden, ebenda 24, 348 [1956]; C. A. McDowell, F. P. Lossing, I. H. S. Henderson u. J. B. Farmer, Canad. J. Chem. 34, 345 [1956].

Variable gewinnt man somit die Zeitphasen der Reaktionsprodukte, die in einer bestimmten Beziehung zu ihrer Lage in der Flamme stehen. Da die Phasen von B und C in Bild 6 nicht übereinstimmen, kann B kein Isotop oder Elektronenstoßfragment von C sein; dies ist jedoch u. U. bei einem mit C in Phase befindlichen Produkt möglich.

Eltenton versuchte einen qualitativen Überblick über die Reaktionsprodukte der Methan-Sauerstoff-Flamme zu gewinnen. Die Reihenfolge einiger Reaktionsprodukte, vom Ursprung der Flamme an gerechnet, war: O_2 , CH_3O , CH_2O , CHO , CO (Bild 7). Wegen der gleichen Masse und

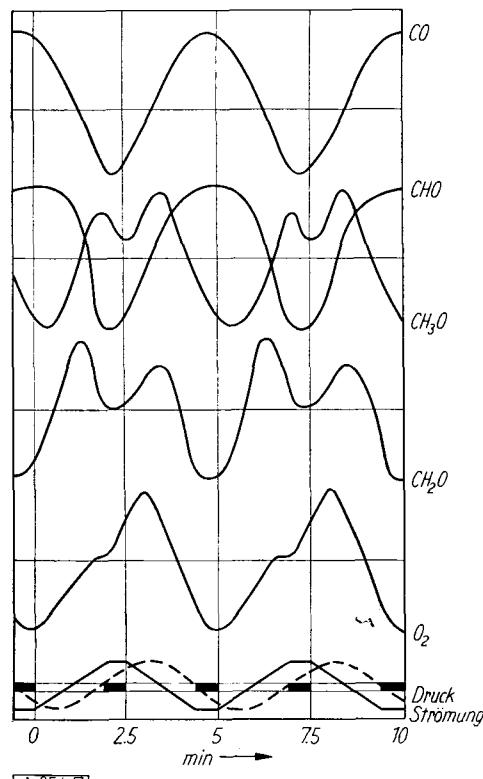


Bild 7

Phasen-Kurven für die Zwischenprodukte einer pulsierenden Methan-Sauerstoff-Flamme. Die Amplituden sind auf gleiche Höhe normiert, um das Erkennen der Phasenbeziehungen zu erleichtern. Die schwarzen Block-Marken oberhalb der Abszisse bedeuten Signale vom Strömungsmesser für die Gewinnung von Phasen-Bezugspunkten. Die Strömungs- und Druckkurven geben die Veränderung dieser Parameter wieder

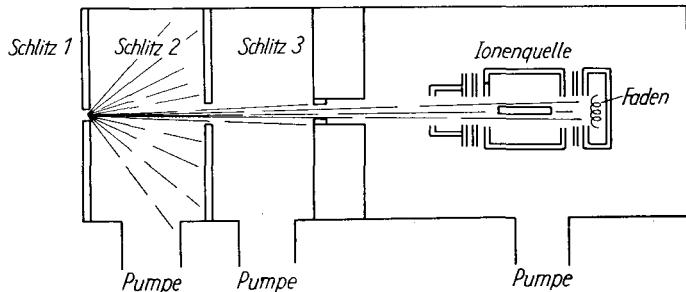
der großen Konzentration von O_2 und dem kleinen Unterschied der Ionisierungsenergien war es schwierig, Methylalkohol als mögliches erstes Reaktionsprodukt nachzuweisen. O_3 wurde nicht gefunden. H_2O_2 spielt praktisch keine Rolle; für das theoretisch geforderte HO_2 -Radikal lagen gewisse, aber nicht eindeutige Anzeichen vor. OH-Radikale und O-Atome konnten – hauptsächlich methodisch bedingt – nicht nachgewiesen werden. CH_3 -Radikale wurden nicht in der normalen Methan-Sauerstoff-Flamme, wohl aber bei zusätzlicher Wärmezufuhr gefunden, wobei aber nicht die thermische Zersetzung von Methan der Grund ihrer Entstehung ist.

Foner und *Hudson*¹⁷⁾ untersuchten die Methan-Sauerstoff-Flamme bei ziemlich hohem Druck (120 Torr). Sie verbesserten das Gaseinlaß-System erheblich, welches folgenden beiden Forderungen genügen muß: 1. Die Reaktionsprodukte müssen aus der Reaktionszone schnell herausgezogen werden. 2. Wandstöße müssen vermieden werden.

Sie erreichten dies durch ein Molekularstrahl-Gaseinlaß-System. Der Molekularstrahl wurde zur Ausschaltung des

¹⁷⁾ S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. chem. Physics 21, 1374 [1953].

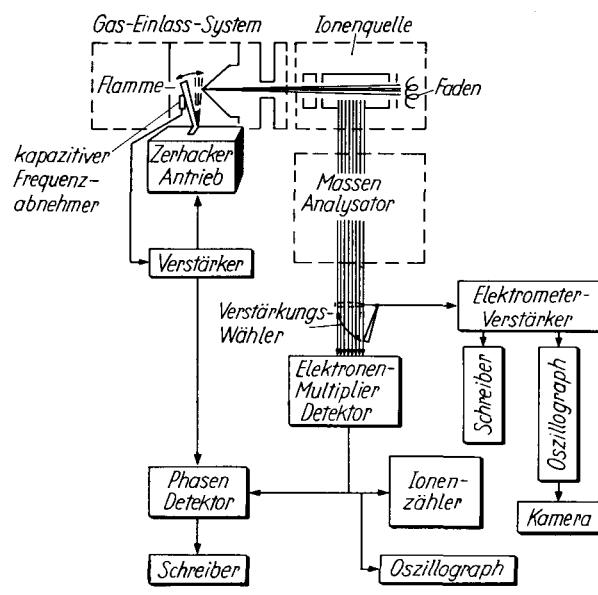
Untergrundes mit einer Frequenz von 200 Hz moduliert und das Signal nach Verstärkung durch einen Sekundärelektronen-Vervielfacher mit einem „Lock-in“-Verstärker registriert (Bild 8 und 9). Die Konzentrationen der Reaktionsprodukte der Methan-Sauerstoff-Reaktion wurden als Funktion der Entfernung x eines verschiebbaren Brenners von der 1. Molekularstrahlblende gemessen (Bild 10). $[\text{CH}_4]$ nimmt mit x ab, $[\text{CO}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{O}_2]$ nehmen zu; CO , C_2H_2 , H_2 und Ionen der Masse 17, 29, 30, 31 haben Konzentrationsmaxima, da sie nach ihrer Erzeugung später wieder



A 854.8

Bild 8
Schematisches Diagramm des Molekularstrahl-Gaseinlaß-Systems nach Foner und Hudson

verbraucht werden. Nicht alle Peaks konnten eindeutig zugeordnet werden, weil erstens viele chemische Verbindungen mit gleicher Masse erzeugt werden können, zweitens angeregte Moleküle dissoziative Ionenspektren geben, die verschieden von Standardspektren bei normalen Temperaturen sind und drittens instabile Komponenten entstehen, deren Ionenspektren nur geschätzt werden können. Ein kleiner Zuwachs der Masse 33 könnte als HO_2 -Radikal gedeutet werden; jedoch war die Identifizierung nicht eindeutig.



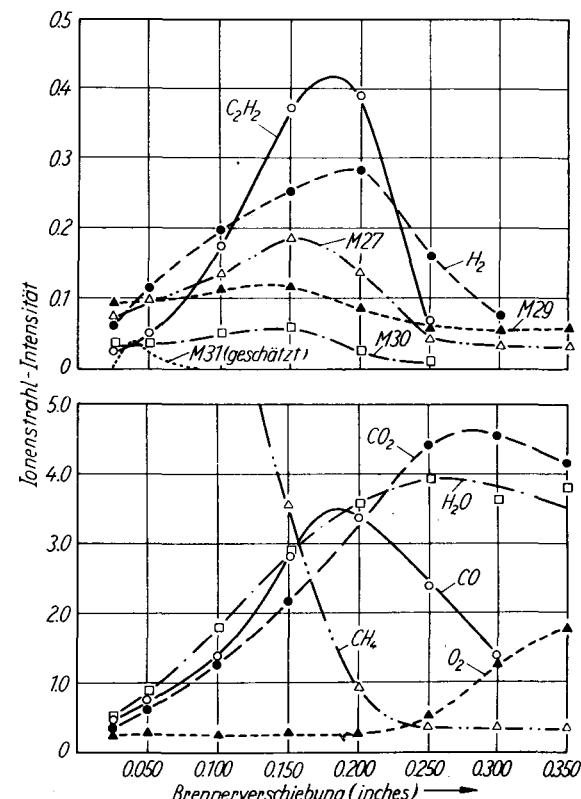
A 854.9

Bild 9
Blockdiagramm des Massenspektrometers nach Foner und Hudson

Foner und Hudson untersuchten auch die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme. Sie konnten H , O und OH in Konzentrationen von größtenteils 1% als Funktion der Entfernung vom Brenner und ferner den Konzentrationsverlauf von H_2 , O_2 und H_2O nachweisen. Das HO_2 -Radikal konnte bei Drücken bis zu 0,5 atm nicht eindeutig nachgewiesen werden. Der Nachweis gelang Foner und Hud-

son jedoch mit Hilfe anderer, noch zu beschreibender Methoden.

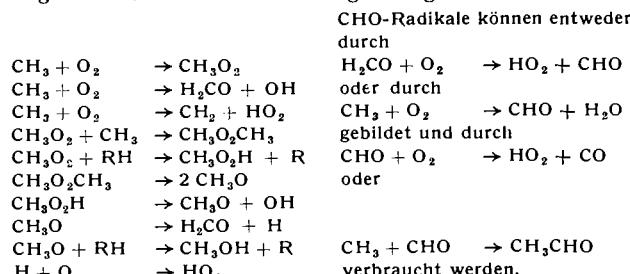
Ingold und Bryce¹⁸⁾ untersuchten die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion bei besonders niedrigen Drucken. Dadurch wird die Konzentration der Zwischenprodukte relativ zu den Endprodukten viel größer als in den von Eltenton untersuchten Niederdruck-Flammen. Sie konnten



A 854.10

Bild 10
Ionenintensitäten der wichtigsten Komponenten in einer Methan-Sauerstoff-Niederdruckflamme

kleine Konzentrationen von H_2O_2 , HO_2 und OH finden, aber keine O - und H -Atome. Ferner untersuchten sie die Reaktion von CH_3 -Radikalen mit Sauerstoff. Die Methyl-Radikale wurden durch Zersetzung von $\text{Hg}(\text{CH}_3)_4$ erzeugt. OH -Radikale und beträchtliche Mengen von HO_2 -Radikalen wurden gefunden, der Nachweis von CH_2 und CH_2O -Radikalen scheint ziemlich sicher zu sein. Die wichtigsten stabilen Reaktionsprodukte sind: H_2O , CO , CO_2 ; kleinere Mengen von H_2O_2 , H_2 , C_2H_2 , CH_2CO , CH_3CHO und vermutlich etwas CH_3OH und C_2H_4 wurden gefunden. Methan und Äthan entstehen als thermische Zersetzungsprodukte des $\text{Hg}(\text{CH}_3)_4$. Für die Bildung der wichtigsten Produkte wird folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:



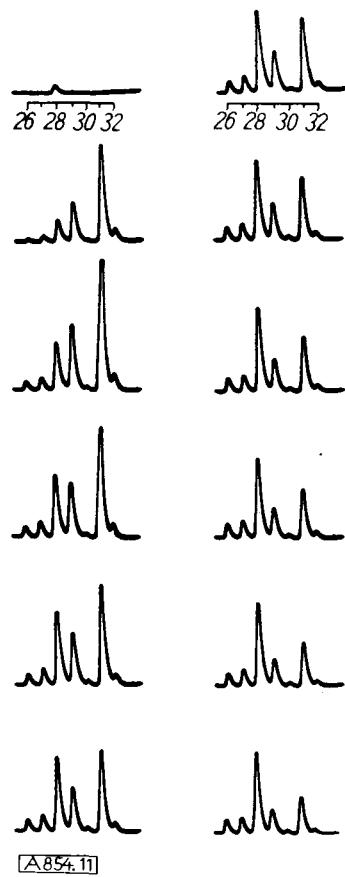
Léger und Ouellet¹⁹⁾ untersuchten Verbrennungsreaktionen mit einem schnell registrierenden Massenspektrometer²⁰⁾. Die Hochspannung zur Ionенbeschleunigung

¹⁸⁾ K. U. Ingold u. W. A. Bryce, ebenda 24, 360 [1956].

¹⁹⁾ E. G. Léger u. C. Ouellet, ebenda 21, 1310 [1953].

²⁰⁾ E. G. Léger, Canad. J. Physics 33, 74 [1955].

wurde sägezahnförmig moduliert, so daß ein 40-Peak-Spektrum in $5/1000$ sec registriert werden konnte. Das Massenspektrum wurde auf einem Kathodenstrahl-Oszillographen aufgezeichnet und das Bild gefilmt. Eine kalte



[A 854.11]

Bild 11

Massenspektrum einer kalten Flamme. Reaktionsprodukte: O_2 (Masse 32), $(C_2H_5)_2O$ (u. a. Masse 31). Der Anstieg der Reaktionsprodukte bis auf einen etwa konstanten Wert ist besonders deutlich bei der Masse 28 (vorwiegend CO) zu erkennen

Flamme von Diäthyläther-Sauerstoff wurde in einem statischen System untersucht. Äquimolekulare Mengen von Diäthyläther und Sauerstoff wurden bei 50 Torr in einen auf 200 °C erwärmten, vorevakuierten Quarz-Reaktor gebracht, aus dem ein Teil des Reaktionsgemisches durch eine feine Öffnung in die Ionenquelle gelangen konnte. Die zu den Ausgangsstoffen gehörenden Peaks steigen nach dem Einlassen in den Reaktor rasch an und fallen infolge der Reaktion dann wieder ab, während die Peaks der Reaktionsprodukte bis zu einem annähernd konstanten Wert steigen (Bild 11).

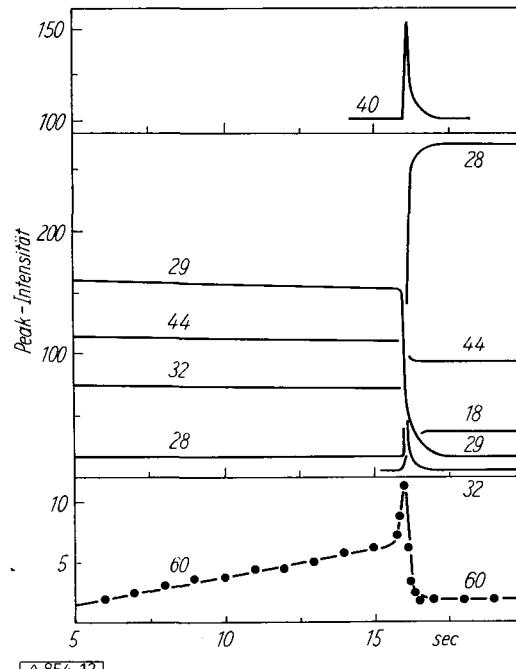
Blanchard, Farmer und Ouellet²¹⁾ untersuchten die Gasphasen-Oxydation von Acetaldehyd mit einem schnell registrierenden Massenspektrometer des oben beschriebenen Typs. Acetaldehyd, Sauerstoff und Argon wurden im Verhältnis 2:2:1 in den auf etwa 250 °C erwärmten Quarz-Reaktor eingelassen: Es stellte sich heraus, daß drei verschiedene Reaktionsformen auftreten:

1. Bei 242 °C und 80 Torr findet eine langsame Oxydation statt. Während der Acetaldehyd in etwa 1 min um einen merklichen Betrag abnimmt, steigt die Masse 60 an. Hierbei könnte es sich um das Entstehen von Essigsäure handeln. Diese ist jedoch unter den herrschenden Bedingungen stabil, während der Peak der Masse 60 im späteren Verlauf der Reaktion wieder abnimmt. Daher wird angenommen, daß es sich um ein Bruchstück der instabilen

Peressigsäure handelt, von der man weiß, daß sie Hauptprodukt der Oxydation von Acetaldehyd bei tiefen Temperaturen ist. Ein Peak der Peressigsäure-Muttermoleköl wurde nicht gefunden, weil entweder das CH_3COOH^+ -Ion unstabil ist oder weil die Peressigsäure sich vor Erreichen des Ionisierungsraumes zersetzt.

2. Bei 258 °C und 80 Torr entsteht nach einer Induktionsperiode von einigen Sekunden eine kalte Flamme. Ein schwach blaues Leuchten ist zu beobachten. In etwa $1/2$ sec sind 50% der Reaktionsteilnehmer verbraucht. Die Hauptreaktionsprodukte sind: Formaldehyd, Methanol, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasser, ferner entstehen etwas Methan und Sauerstoff.

3. Bei 242 °C und 90 Torr bildet sich nach einer Induktionsperiode eine heiße Flamme, die hellgelb leuchtet und deren Maximaltemperatur 525 °C beträgt. Es entstehen die oben genannten Reaktionsprodukte außer Methanol und Formaldehyd (Bild 12). Die beobachteten Reaktionen werden folgendermaßen erklärt: in der langsamen Oxydation wird Peressigsäure gebildet und dann in Kohlendioxyd, Methanol und Wasser zersetzt. Bei der kalten und heißen Flamme wird Peressigsäure in der In-



[A 854.12]

Bild 12
Relative Intensitäten der Massenspektrometer-Haupt-Peaks (Masse 18, 28, 29, 32, 40, 44, 60) in der heißen Acetaldehyd-Sauerstoff-Flamme

duktionsperiode aufgebaut und durch einen autokatalytischen Prozeß beschleunigt; es verschwindet plötzlich beim Einsetzen der Flamme, weil das zur Bildung der Peressigsäure erforderliche Acetyl-Radikal bei höherer Temperatur instabil wird.

Heterogene Reaktionen

Mehrere Forscher haben die Primär- und Sekundärprodukte heterogener Reaktionen an heißen Katalysator-Oberflächen massenspektrometrisch gemessen. Robertson²²⁾ benutzte hierfür ein Massenspektrometer von hoher Intensität und kleinem Auflösungsvermögen. Um das Verhältnis der Primär- zu den Sekundärprodukten der heterogenen Reaktionen groß zu machen, ist es günstig, die Reaktionen bei möglichst niedrigem Druck ablaufen zu lassen.

²¹⁾ L. P. Blanchard, J. B. Farmer u. C. Ouellet, ebenda 35, 115 [1957].

²²⁾ A. J. B. Robertson, Proc. Roy. Soc. [London] 199 A, 394 [1949].

Robertson ordnete daher seinen Katalysator (eine Platin-Spirale) unmittelbar neben dem Ionisierungsraum an, in dem ein Druck von etwa 10^{-5} Torr herrscht. Wegen der großen freien Weglänge ist es möglich, daß eine Molekül von der Oberfläche des Katalysators ohne Stoß zu dem ionisierenden Elektronenbündel gelangt (Bild 13). Die Oxydbedeckte Nickel-Kathode wird durch die Elektrode D und

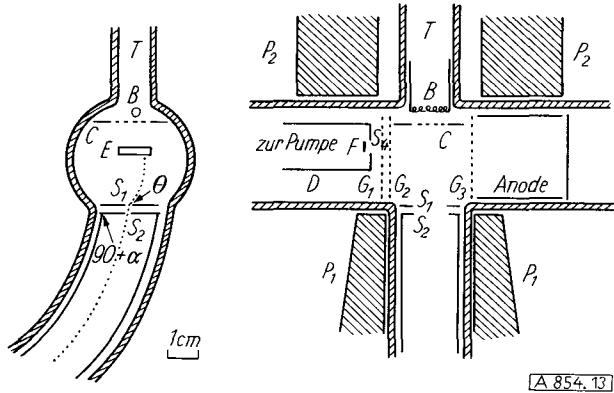


Bild 13

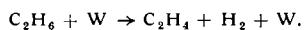
T: Gaszuführung; B: geheizte Platin-Spirale; C: Elektrode mit Gitter in der Mitte; E: Elektronenstrahl, von dem oxydbedeckten Nickel-fäden E emittiert; D: Kupferzyylinder mit Schlitz S₁ zur Vermeidung von Störungen durch an F gebildete Reaktionsprodukte; G₁, G₂: Gitter zur Regulierung des Elektronenstroms; G₃: Gitter zur Unterdrückung von Sekundärelektronen; S₁ bzw. S₂: Schlitze mit schwach bzw. stark negativem Potential gegen C; P₁: Pole eines Permanentmagneten (2100 Oersted); P₂: kleiner Elektromagnet zur Ausrichtung der Kraftlinien im Gebiet des Elektronenstrahls; Weg der positiven Ionen; $\alpha = 7,5^\circ$; $\Theta \sim 70^\circ$.

die Gitter G₁ und G₂ vor Störungen durch die vom Katalysator kommenden Produkte geschützt. Die thermische Zersetzung einiger einfacher Kohlenwasserstoffe an dem heißen Platin-Draht wurde untersucht. Bei der Methan-Zersetzung bei Temperaturen zwischen 920 ° und 1050 °C wurden keine CH₂- wohl aber CH₃-Radikale gefunden. Die gleichfalls gefundenen C₂H₅-Radikale entstehen wahrscheinlich aus:



wobei das Äthan durch Rekombination von CH₃-Radikalen entstand. Durch Rekombination von CH₃ und C₂H₅-Radikalen entstehen Propan und Butan. Äthan zu Propan zu Butan wurden im Verhältnis 16:6:1 gefunden. Etwas Äthylen entstand durch Zersetzung des primär gebildeten Äthans. Der Platin-Draht verliert allmählich seine katalytische Wirksamkeit, kann aber durch Erhitzen auf 1100 °C reaktiviert werden. Von etwa 300 Stößen führt einer zur Zersetzung des Methans.

Die einzigen Primärprodukte der thermischen Äthan-Zersetzung am Platin-Draht bis 950 °C sind Äthylen und Wasserstoff. Es konnte gezeigt werden, daß bei dieser Reaktion ein molekularer Mechanismus vorliegt:



Bei der Zersetzung des n-Butans wurde ein selektiver Bruch von C-C-Bindungen am Platin-Draht gefunden, wobei der Bruch in der Mitte der Molekül etwa 10 mal häufiger als am Ende eintritt. Die Selektivität beruht wahrscheinlich auf einem Einfluß des Katalysators und nicht der Butan-Molekül.

Le Goff²³⁾ und Le Goff und Letort²⁴⁾ beschäftigten sich eingehend mit dem Zusammenhang zwischen der Änderung der Primärprodukte heterogener Reaktionen und der Än-

derung der chemischen Eigenschaften der Katalysator-Oberfläche. Sie fanden, daß die an der Katalysator-Oberfläche bei der Zersetzung von organischen Verbindungen entstehende Kohleschicht eine wichtige Rolle spielt. Kohlenwasserstoffe bilden auf einer Wolfram-Oberfläche eine Wolframcarbid-Schicht. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs in das Innere des Katalysators ist wesentlich für den Mechanismus der Zersetzungsreaktionen. Bei Temperaturen um 1300 °K ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs ins Innere des Katalysators sehr gering, so daß sich die Oberfläche ganz mit Kohlenstoff bedeckt. Um 1700 °K ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs jedoch so groß, daß die Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff (bzw. Wolframcarbid) so gering wird, daß praktisch eine reine Metallocberfläche vorliegt.

Blanchard und Le Goff²⁵⁾ verglichen die Reaktionen von CS₂, H₂S, SO₂ und CCl₄ an einem mit Wolframcarbid bedeckten Draht, an einem reinen Kohlefaden und an einer blanken Wolfram-Oberfläche miteinander. Als Beispiel sei die Zersetzung von Kohlenstoffdisulfid besprochen. Bild 14 zeigt die Reaktionsprodukte an einer reinen Wolfram-Oberfläche und einem mit Wolframcarbid überzogenen

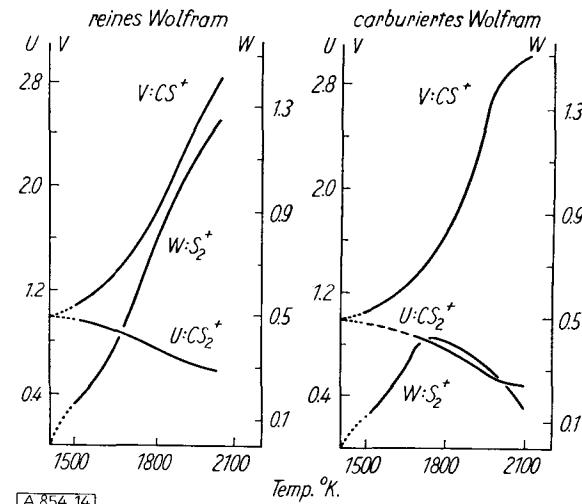
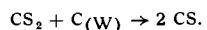


Bild 14
Reaktion von CS₂ an reinem und carburiertem Wolfram. Ionenintensitäten U bzw. V in willkürlichen Einheiten

Wolfram-Draht. Der molekulare Schwefel entsteht an den kälteren Wänden des Reaktionsraumes durch Rekombination des primär gebildeten atomaren Schwefels. An einem reinen Wolfram-Draht finden zwischen 1500 ° und 2100 °K folgende Reaktionen statt:



An dem Carbid-bedeckten Wolfram-Draht wird CS₂ bei allen Temperaturen schneller zersetzt. Zwischen 1400 ° und 1700 °K wird CS₂ ebenfalls nach Reaktion (1) und (2) zersetzt, oberhalb von 1700 °K wird die Beweglichkeit des Kohlenstoffs im Wolfram jedoch groß, und die Entkohlung der Wolfram-Oberfläche beginnt:



Die S₂-Konzentration fällt also nach Durchlaufen eines Maximalwertes wieder ab, während die CS-Konzentration um so schneller zunimmt. An einem reinen Kohlefaden wird bis 2100 °K keine Zersetzung von CS₂ gefunden. Aus der

²³⁾ P. Le Goff, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 50, 423 [1953]; 53, 369 [1956].

²⁴⁾ P. Le Goff u. M. Letort, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 239, 970 [1954]; J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 53, 480 [1956], 54, 3 [1957].

²⁵⁾ L. P. Blanchard u. P. Le Goff, Canad. J. Chem. 35, 89 [1957].

Tatsache, daß sowohl an einer Wolframcarbid-Oberfläche als auch an einer reinen Kohlenstoff-Oberfläche bei 1300 °K keine Zersetzung der untersuchten Moleküle stattfindet, muß geschlossen werden, daß der Akkomodationskoeffizient der Kohlenstoff-Oberfläche klein ist.

Während bei den bisher geschilderten Arbeiten über heterogene Reaktionen als Katalysator nur ein kleiner, aufgeheizter Metall- oder Kohlenstoff-Faden benutzt wurde, konnten *Osberghaus* und *Taubert*²⁶⁾ bei ihren Untersuchungen die ganze Ionenquelle bis 1200 °C aufheizen. Die Massenspektren einiger einfacher Kohlenwasserstoffe sowie Bleitetramethyl und Methylchlorid wurden bei erhöhter Temperatur gemessen. Außerdem wurde die Wahrscheinlichkeit w , daß bei einem Wandstoß eine Reaktion eintritt, berechnet. Diese läßt sich aus dem Verhältnis I_M/I_{OM} der Konzentrationen der Muttermoleküle mit und ohne Wandreaktion und aus der mittleren Stoßzahl \bar{n} einer Molekül im Reaktionsraum bestimmen:

$$\frac{I_M}{I_{OM}} = \frac{1}{1 + \bar{n} \cdot w}$$

\bar{n} hängt vom Verhältnis der Wandfläche zur Spaltfläche des Ionisierungsraumes und einem Geometriefaktor ab. *Osberghaus* und *Taubert* fanden für ihre Anordnung eine effektive mittlere Stoßzahl von etwa 40. Mit Hilfe dieser Formel läßt sich auch das Absinken der Konzentration von Radikalen, die von außen durch ein Diaphragma in den Ionisierungsraum hineingebracht werden, durch Wandreaktionen berechnen. Bei $\bar{n} = 40$ und einem vorgegebenen Wert der Reaktionswahrscheinlichkeit, z. B. $w = 2,5 \cdot 10^{-2}$, ergibt sich ein Absinken der Radikalkonzentration auf die Hälfte des Wertes, der ohne Wandreaktion erreicht würde.

Osberghaus und *Taubert* konnten aus der Temperaturabhängigkeit der Massenspektren gesättigter Kohlenwasserstoffe außer den schon bekannten noch einige weitere Gesetzmäßigkeiten ableiten. Die Intensität des Mutter-Ions nimmt prinzipiell mit der Temperatur ab, die des Methyl-Ions nimmt stets zu, während die Intensität anderer Ionen z. T. durch ein Maximum läuft. Die Änderung der Ionisierungsquerschnitte mit der Temperatur läßt sich in den meisten Fällen aus der Annahme erklären, daß bei den Molekülen im Ionisierungsraum durch Wandstöße Schwingungszustände angeregt werden. Hierdurch werden die *Frank-Condon-Zonen* so verschoben, daß Übergänge in das Dissoziationskontinuum des ionisierten Zustandes auftreten können, so daß die Intensität des Mutter-Ions ab- und die des Bruchstück-Ions zunehmen muß. Die Ionisierungsenergie des Methyl-Radikals wurde neu zu $9,88 \pm 0,05$ eV gemessen. Bei Methylchlorid ergab sich beim Auftragen von $\ln w$ gegen $1/T$ eine Gerade, so daß der Ansatz $w = p \cdot e^{-E/RT}$ gemacht und eine Aktivierungsenergie für den Zerfallsprozeß des Methylchlorids berechnet werden kann. Sie beträgt etwa 26 kcal, während für $p = 2 \cdot 10^3$ gefunden wurde.

Reaktionen von Atomen und Radikalen aus elektrischen Entladungen

In elektrischen Entladungen lassen sich relativ hohe Konzentrationen von bestimmten freien Radikalen und Atomen erzielen, welche aus der Entladung herausgezogen und mit anderen Gasen zur Reaktion gebracht werden können. *Foner* und *Hudson*²⁷⁾ benutzten diese Methode, um das HO₂-Radikal massenspektrometrisch nachzuweisen. Atomarer Wasserstoff wurde aus einem Woodschen Ent-

ladungsrohr herausgezogen und zusammen mit Helium als Trägergas in eine Reaktionsapparatur (Bild 15) eingesenkt; Sauerstoff und ein inertes Trägergas wurden durch eine getrennte Leitung eingeführt. Es wurde das gleiche

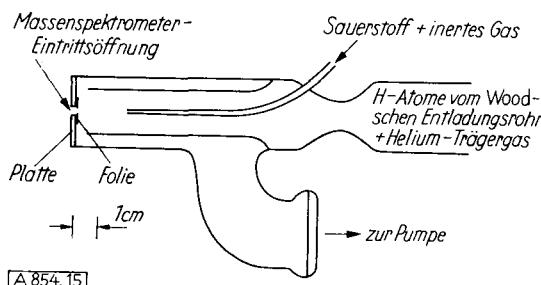
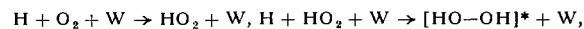


Bild 15
Reaktor zum Nachweis von HO₂-Radikalen nach *Foner* und *Hudson*

Molekularstrahl-Einlaß-System benutzt wie bei den Arbeiten über die Wasserstoff- bzw. Methan-Sauerstoff-Flamme^{15, 17)}. Der Druck in der Apparatur betrug einige cm Hg. Vor Einschalten der Entladung findet man bei der Masse 33 einen Peak, welcher dem Sauerstoff-Isotop O¹⁶O¹⁷ zugeordnet wird. Nach Einschalten der Entladung steigt dieser Peak stark an (um $9,2 \pm 2,1\%$), während der Peak der Massen 32 und 34 konstant bleibt. Der Anstieg der Masse 33 wird dem HO₂-Radikal zugeschrieben, welches sich durch Anlagerung von Wasserstoff-Atomen an Sauerstoff-Moleküle in der Gasphase oder an der Wand bildet. Beträchtliche Mengen OH und H₂O werden gebildet (wie sich später herausstellte²⁸⁾ wahrscheinlich durch eine Wandreaktion). *Foner* und *Hudson*²⁹⁾ fanden für die Ionisierungsenergie des HO₂-Radikals $11,53 \pm 0,1$ eV, und sie bestimmten die Bindungsenergie H-HO₂, indem sie das Appearance-Potential für die HO₂-Bildung aus H₂O₂ durch Elektronenstoß maßen und davon die Ionisierungsenergie des HO₂-Radikals subtrahierten. Die kinetische Energie der Moleköl-Bruchstücke wurde nach der *Stevensonschen Regel*³⁰⁾ als nahezu gleich Null angesehen. Für die Bindungsenergie E(H-O₂) wurde 47 ± 2 kcal pro Mol gefunden, in guter Übereinstimmung mit dem *Robertsonschen* Wert³⁰⁾ E(H-O₂) = 46 ± 9 kcal, in welchem sich allerdings mehrere Fehler zufällig kompensieren.

Die Reaktion von Wasserstoff-Atomen mit Sauerstoff-Molekülen wurde von *Foner* und *Hudson*²⁸⁾ auch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und niedrigen Drucken (ca. 1 Torr) gemessen. OH-Radikale wurden nicht gefunden, die kondensierten Reaktionsprodukte H₂O₂ und H₂O wurden nach dem Auftauen gemessen. Die Farbe und Phasenänderung des glasigen Niederschlages der Reaktionsprodukte bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurden von *Giguere*³¹⁾ den HO₂-Radikalen zugeschrieben, die an der kalten Oberfläche kondensiert und stabilisiert werden. Bei Zimmertemperatur und niedrigen Drucken wurde H₂O, aber kein H₂O₂ und keine HO₂-Radikale gefunden, wohl aber OH-Radikale in einer Konzentration von etwa 1% relativ zum Sauerstoff. Es wird angenommen, daß die OH-Radikale durch eine Wandreaktion entstehen, möglicherweise nach dem Mechanismus:



wobei der aktivierte Peroxyd-Komplex bei Zimmertemperatur in OH-Radikale dissoziert.

²⁶⁾ *O. Osberghaus u. R. Taubert*, Z. physik. Chem., N. F. 4, 264 [1955].

²⁷⁾ *S. N. Foner u. R. L. Hudson*, J. chem. Physics 21, 1608 [1953].

²⁸⁾ *S. N. Foner u. R. L. Hudson*, ebenda 23, 1974 [1955].

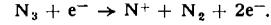
²⁹⁾ *S. N. Foner u. R. L. Hudson*, ebenda 23, 1364 [1955].

³⁰⁾ *A. J. B. Robertson*, Trans. Faraday Soc. 48, 228 [1952].

³¹⁾ *P. A. Giguere*, J. chem. Physics 22, 2085 [1954].

Für die Dissoziationsenergie des OH-Radikals ermittelten *Foner* und *Hudson*³²⁾ einen Wert von 103 ± 5 kcal; für die Ionisierungsenergie fanden sie $13,18 \pm 0,1$ eV. Für diese Messungen wurden OH-Radikale aus einer Entladung von Wasser und Sauerstoff herausgezogen.

Neuerdings wird das Massenspektrometer auch zur Klärung der komplizierten Erscheinungen des Nachleuchtens des aktiven Stickstoffs herangezogen. Die bemerkenswertesten Eigenschaften des aktiven Stickstoffs sind: die lange Dauer des Nachleuchtens (bis zu mehreren Stunden) und eine gesteigerte Reaktivität des aktiven Gases. Zahlreiche Versuche wurden gemacht, um zu klären, ob diese Erscheinungen durch metastabile Moleküle, durch N_3^+ -Moleküle, Ionen oder Atome im Grundzustand oder in angeregten Zuständen hervorgerufen würden. *Jackson* und *Schiff*³³⁾ versuchten, diese Frage mit Hilfe eines Massenspektrometers zu klären. Aktiver Stickstoff wurde in einem Entladungsrohr vom *Wood-Bonhoeffer*-Typ erzeugt und aus diesem herausgezogen. In einer Entfernung von etwa 50 cm vom Entladungsrohr tritt ein kleiner Teil des aktiven Stickstoffs durch eine 30μ große Öffnung in eine Ionenquelle, welche derjenigen von *Lossing* und *Tickner* ähnlich ist. Beim Einschalten der Entladung sank im Massenspektrometer die Intensität der Masse 28, während diejenige der Masse 14 anstieg, woraus man auf die Anwesenheit von Stickstoff-Atomen schließen kann, da sie auch unterhalb des Appearance-Potentials für die Bildung aus N_2 -Molekülen zu finden waren. Aus den Appearance-Potentialkurven der N-Atome findet man, daß zwei Arten von Stickstoff-Atomen im aktiven Stickstoff vorhanden sind, eine mit einem Appearance-Potential von $14,7 \pm 0,2$ eV, welche der Ionisierung von Stickstoff-Atomen aus dem 4S -Zustand entspricht und eine mit einem Appearance-Potential von $16,1 \pm 0,3$ eV, deren Zuordnung aber noch nicht eindeutig gelang. Hauptsächlich zwei Prozesse sind für die Bildung der zweiten Art denkbar: 1. Ionisierung aus dem 4S -Zustand des N-Atoms zum angeregten Ionen-Zustand 1D . 2. Entstehung aus möglicherweise vorhandenen N_3 -Molekülen



Metastabile Stickstoff-Moleküle wurden nicht gefunden. Die Existenz von N_3 -Molekülen konnte nicht ausgeschlossen werden, obwohl auf Masse 42 kein Peak zu finden war.

*Luhr*³⁴⁾ und später *Dreeskamp*³⁵⁾ fanden zwar bei der massenspektrometrischen Analyse der aus dem Plasma einer Stickstoff-Entladung austretenden Ionen N_3^+ -Ionen, konnten aber zeigen, daß sie nicht primär in der Entladung gebildet wurden, sondern außerhalb derselben (in einem Drift-Raum zwischen der Entladung und dem Eintrittsspalt des Massenspektrometers), indem sich N^+ -Ionen, die auf nahezu thermische Geschwindigkeit abgebremst wurden, an N_2 -Molekülen anlagerten.

Berkowitz, *Chupka* und *Kistiakowsky*³⁶⁾ beobachteten das Nachleuchtspektrum des aktiven Stickstoffs in etwa 1 m Entfernung vom Entladungsrohr und gleichzeitig das Massenspektrum des durch eine kleine Öffnung in ein Massenspektrometer eintretenden aktiven Gases. Sie fanden 4S -Atome in einer Konzentration von etwa 1 %. Ferner bildeten sie das Verhältnis der Intensität des Nachleuchtspektrums, I, zum Quadrat der Intensität der Masse 14 und fanden dieses Verhältnis unabhängig von der Atom-Konzentration konstant und nahezu druckunabhängig,

³²⁾ S. N. Foner u. R. L. Hudson, ebenda 25, 602 [1956].

³³⁾ D. S. Jackson u. H. I. Schiff, ebenda 23, 2333 [1955].

³⁴⁾ O. Luhr, Physic. Rev. 38, 1730 [1931]; 44, 459 [1933].

³⁵⁾ H. Dreeskamp, Z. Naturforsch. 12a, 876 [1957].

³⁶⁾ J. Berkowitz, W. A. Chupka u. G. B. Kistiakowsky, J. chem. Physics 25, 457 [1956].

aber abhängig von dem Partialdruck des zugesetzten Argons bei konstantem Totaldruck. So ergab sich die Beziehung: $I = k \cdot [N] \cdot [M]$, wobei k die Geschwindigkeitskonstante und $[M]$ die Konzentration des Dreierstoßpartners, z. B. Argon, bedeutet. Hieraus ließen sich Mechanismen der Reaktionen des aktiven Stickstoffs ableiten.

Stevenson und *Schissler*³⁷⁾ untersuchten Gasionen-Reaktionen vom Typ $X^+ + YH = XH^+ + Y$. Die Geschwindigkeitskonstanten bzw. Wirkungsquerschnitte der „Onium-Ionen“-Bildung wurden bestimmt (Tabelle 1 und 2). Diese Ionenreaktionen fanden in der Ionenquelle des Massenspektrometers statt. Die Wirkungsquerschnitte wurden umgekehrt proportional der Geschwindigkeit der

Reaktion				$k \times 10^9 \text{ cm}^3/\text{Molek. sec}$
D_2^+	$+ D_2$	$= D_3^+$	$+ D$	1,4 ₄
A^+	$+ H_2$	$= AH^+$	$+ H$	1,8 ₉
A^+	$+ HD$	$= AH^+$	$+ D$	0,6 ₆
A^+	$+ DH$	$= AD^+$	$+ H$	0,7 ₉
A^+	$+ D_2$	$= AD^+$	$+ D$	1,4 ₀
CD_4^+	$+ CD_4$	$= CD_5^+$	$+ CD_3$	1,3 ₉
Kr^+	$+ H_2$	$\rightarrow KrH^+ + H$		$0,50 \pm 0,02$ ^{a)}
Kr^+	$+ D_2$	$\rightarrow KrD^+ + D$		$0,3_5 \pm 0,05$
N_2^+	$+ D_2$	$\rightarrow N_2D^+ + D$		$1,7_6 \pm 0,04$
H_2^+	$+ O_2$	$\rightarrow O_2H^+ + H$		$9,8 \pm 0,6$
D_2^+	$+ O_2$	$\rightarrow O_2D^+ + D$		$4,7 \pm 0,5$
CO^+	$+ D_2$	$\rightarrow COD^+ + D$		$1,4_8 \pm 0,04$
Ne^+	$+ H_2$	$\rightarrow NeH^+ + H$		$0,3_4 \pm 0,04$
HCl^+	$+ HCl$	$\rightarrow H_2Cl^+ + Cl$		$0,4 \pm 0,1$
HBr^+	$+ HBr$	$\rightarrow H_2Br^+ + Br$		$0,4_7 \pm 0,05$
$\{ A^+ + HCl \}$		$\rightarrow AH^+ + Cl$		$< 0,04$
$\{ A^+ + HCl^+ \}$				$< 0,04$
$\{ Kr^+ + HBr \}$		$\rightarrow KrH^+ + Br$		$< 0,02$
CH_3OH^+	$+ CH_3OH$	$\rightarrow CH_3OH_2^+ + CH_3O$		$11,1 \pm 0,5$

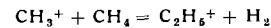
Tabelle 1

Spezifische Geschwindigkeit der Reaktion $X^+ + YH = XH^+ + H$
a) Die Fehlergrenzen sind ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen über eine Gruppe von Wiederholungsmessungen. Die absolute Genauigkeit ist wahrscheinlich $\pm 10\%$.

Reaktion	Reaktions-Wirkungsquerschnitt ($Q \times 10^{16} \text{ cm}^2/\text{Molek.}$)		Mittlere Ionenenergie eV für $Q = 0$
	0,10 eV	1,00 eV	
$CH_3^+ + CH_4 = C_2H_5^+ + H_2$	165 ± 5	39 ± 1	$9,7 \pm 1$
$CD_3^+ + CD_4 = C_2D_5^+ + D_2$	161 ± 5	38 ± 1	$12,8 \pm 2$
$C_2H_3^+ + C_2H_4 = C_2H_5^+ + C_2H_2$	359 ± 20	86 ± 5	$9,7 \pm 1$
$C_2H_4^+ + C_2H_4 = C_3H_5^+ + CH_3$	112 ± 3	21 ± 1	$4,2 \pm 0,2$
$C_2H_3^+$ oder $+ C_2H_4 = C_3H_5^+ +$ oder	24 ± 3	6 ± 1	$4,2 \pm 0,2$
$C_2H_2^+$ CH ₃			
$C_2H_3^+ + C_2H_6 = C_3H_5^+ + CH_4$	78 ± 2	16 ± 1	$5,0 \pm 0,3$
$C_3H_6^+ + C_3H_6 = C_3H_7^+ + C_3H_5$	172 ± 20	42 ± 5	10 ± 2
$C_3H_6^+ + C_3H_6 = C_4H_8^+ + C_2H_4$	74 ± 3	13 ± 1	$3,5 \pm 0,5$
$C_3H_5^+ + C_3H_6 = C_4H_7^+ + C_2H_4$	140 ± 3	25 ± 1	$3,5 \pm 0,5$

Tabelle 2
Reaktionen von Kohlenwasserstoff-Ionen und -Molekülen

stoßenden Ionen gefunden. Die Größe der Wirkungsquerschnitte solcher Reaktionen wie



deuten darauf hin, daß bei thermischer Energie die Ionen eine wichtigere Rolle bei Reaktionen, die in Kohlenwasserstoffen durch ionisierende Strahlung eingeleitet werden, spielen, als bisher angenommen wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten sind von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{Molek. sec}$ und die Wirkungsquerschnitte somit zum Teil

³⁷⁾ D. P. Stevenson u. D. O. Schissler, ebenda 23, 1353 [1955], 24, 926 [1956].

größer als die gaskinetischen. Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$ wurde von Eyring, Hirschfelder und Taylor³⁸⁾ die richtige Größe, $k = 2,069 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{Molek. sec}$, theoretisch berechnet. Es zeigt sich, daß die Protonenaffinität des Kryptons $> 4,0 \text{ eV}$, die des Methans $> 5,0 \text{ eV}$ ist.

Beckey und Dreeskamp³⁹⁾ analysierten die durch eine kleine Öffnung aus einer Glimmentladung in Wasserstoff-Deuterium-Gemischen austretenden Ionen mit einem Massenspektrometer. Aus dem Verhältnis der isotopen Ionen-Arten, insbesondere dem Verhältnis der H_3^+ und D_3^+ -Ionenströme konnten sie Rückschlüsse auf den Mechanismus der Isotopentrennung durch eine Glimmentladung in Wasserstoff-Deuterium-Gemischen ziehen.

Pahl und Weimer⁴⁰⁾ konnten das Moleköl-Ion HNe^+ in der positiven Säule einer Glimmentladung in He-Ne-Gemischen nachweisen, indem sie die Ionen-Effusionsströme, die durch eine kleine Öffnung im Entladungsrohr in ein Massenspektrometer gelangten, analysierten. Als wahrscheinlichsten Bildungsmechanismus nahmen sie die Stöße von hochangeregtem He gegen Ne im Grundzustand an.

Photochemische Reaktionen

Freie Radikale, die mit dem Massenspektrometer untersucht wurden, waren meist durch thermische oder Flammenreaktionen erzeugt. Nur solche Radikale können hierbei untersucht werden, die bei den höheren Temperaturen, welche bei derartigen Reaktionen herrschen, stabil sind. Um auch Radikale, die bei höheren Temperaturen instabil sind, bei niedrigeren Temperaturen messen zu können, kann man die photochemische Methode zur Erzeugung von Radikalen benutzen.

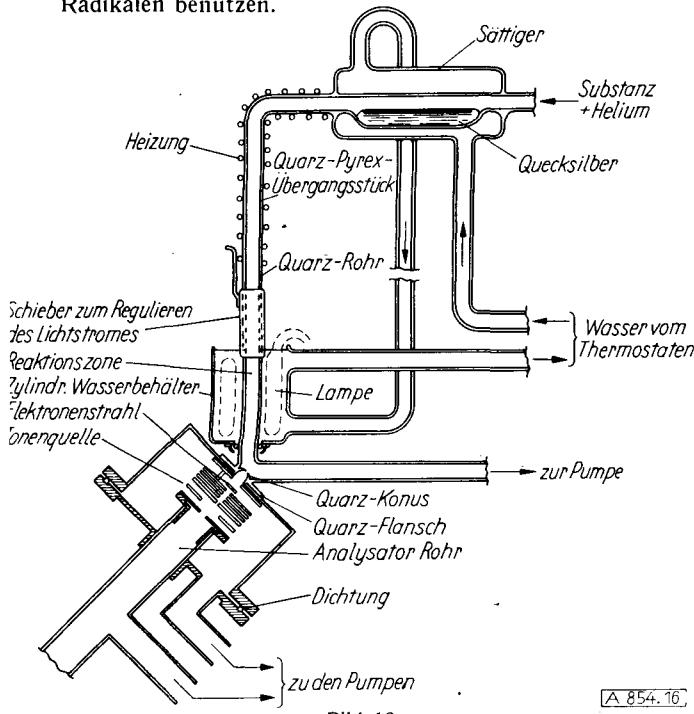


Bild 16

Anordnung zur Messung von Produkten aus Quecksilber-sensibilisierten, photochemischen Reaktionen mit dem Massenspektrometer nach Lossing u. and.

Farmer, Lossing, Marshden und Steacie⁴¹⁾ nutzten die besonders hohen Wirkungsquerschnitte für quecksilber-sensibilisierte photochemische Reaktionen aus, um die da-

³⁸⁾ H. Eyring, J. O. Hirschfelder u. H. S. Taylor, ebenda 4, 479 [1936].

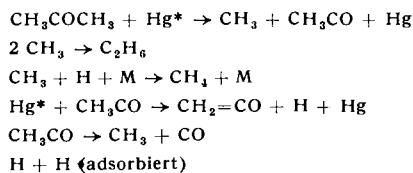
³⁹⁾ H. D. Beckey u. H. Dreeskamp, Z. Naturforsch. 9a, 735 [1954].

⁴⁰⁾ M. Pahl u. U. Weimer, Naturwissenschaften 44, 487 [1957].

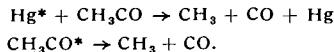
⁴¹⁾ J. B. Farmer, F. P. Lossing, D. G. Marshden u. E. W. R. Steacie, J. chem. Physics 23, 1169 [1955].

bei entstehenden freien Radikale massenspektrometrisch nachzuweisen. In einer einleitenden Untersuchung ließen sie Aceton von einigen 10^{-3} Torr in einem Helium-Strom von etwa 8 Torr, der mit Quecksilber-Dampf bei 60°C gesättigt war, durch einen Quarz-Reaktor strömen, in den mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe die Linie 2537 Å mit großer Intensität eingestrahlt wurde. Bild 16 zeigt die verwendete Apparatur. Die durch eine feine Öffnung im Quarz-Reaktor in ein Massenspektrometer eintretenden Reaktionsprodukte wurden nach den üblichen Methoden zur Messung freier Radikale analysiert. Bei Belichtung wurde bis zu 80% des Acetons in 0,002 sec zersetzt. Bei niedriger Elektronenenergie konnten CH_3 - und CH_3CO -Radikale nachgewiesen werden. Ferner wurden die Dimerisationsprodukte dieser Radikale, Äthan und Biacetyl in beträchtlichen Mengen gefunden. Das CH_3CO -Radikal ist von geringer thermischer Stabilität, was dadurch nachgewiesen wurde, daß bei Kühlung der bestrahlten Zone seine Konzentration beträchtlich größer als bei höheren Temperaturen war.

In einer weiteren Untersuchung befaßte sich Lossing⁴²⁾ eingehender mit dem Mechanismus der photosensibilisierten Zersetzung von Aceton und Acetaldehyd. Folgendes Reaktionsschema wurde für die Aceton-Zersetzung ausgearbeitet:



Außerdem können folgende Reaktionen einen Verbrauch der Acetyl-Radikale bewirken:



In der Primärreaktion der Zersetzung von Acetaldehyd werden Formyl- und Methyl-Radikale gebildet. Die quecksilber-sensibilisierte, photochemische Zersetzung einiger Olefine wurde von Lossing, Marshden und Farmer⁴³⁾ untersucht. Bei der Zersetzung von Äthylen liegt ein molekularer Reaktionsmechanismus vor, wobei Acetylen- und Wasserstoff-Moleküle entstehen, während die Zersetzung von Propylen und den Buten-Isomeren über einen Radikalmechanismus verläuft, wobei in der Primärreaktion C-H-Bindungen und im Falle des 1-Butens eine C-C-Bindung aufgebrochen werden.

Collin und Lossing⁴⁴⁾ untersuchten die photosensibilisierte Zersetzung von Allen und Butadien. Das Radikal C_3H_3 wurde in beiden Fällen gefunden und festgestellt, daß diesem eher eine Propargyl-Struktur ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$) als eine Allenyl-Struktur ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$) zugesprochen werden muß.

Bei den Untersuchungen über freie Radikale mit dem Massenspektrometer spielen neuerdings Experimente über die Photoionisation eine wichtige Rolle. Der Grund liegt darin, daß die Appearance-Potentiale für die Bildung von Moleköl- bzw. Radikal-Ionen oder für dissoziative Ionisation mit Hilfe der Photoionisation genauer gemessen werden können als mit Hilfe von Elektronenstoßversuchen, weil 1. die Kontakt-Potentiale vermieden werden, 2. die Photonen leichter monoenergetisch gemacht werden können als die Elektronen und 3. der erste Anstieg der Ioni-

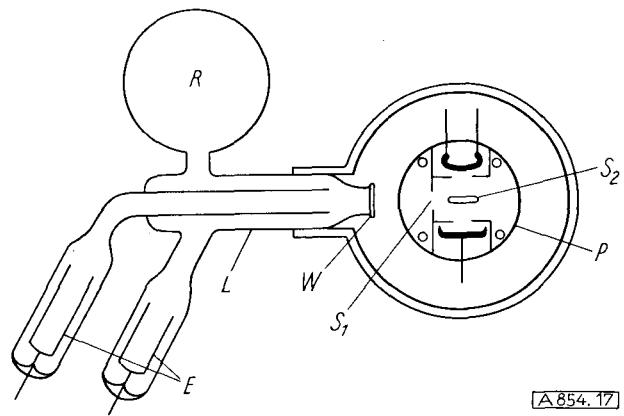
⁴²⁾ F. P. Lossing, Canad. J. Chem. 35, 305 [1957].

⁴³⁾ F. P. Lossing, D. G. H. Marshden u. J. B. Farmer, ebenda 34, 701 [1956].

⁴⁴⁾ J. Collin u. F. P. Lossing, ebenda 35, 778 [1957].

sierungskurve oberhalb des Appearance-Potentials bei der Photoionisation steiler als bei der Ionisation durch Elektronenstoß ist. Bei derartigen Experimenten über Photoionisation ist es wichtig, eine Massenanalyse der Ionen vorzunehmen, da die Messungen durch Spuren von Verunreinigungen mit niedrigerem Ionisierungspotential als dem des zu untersuchenden Gases verfälscht werden können.

Lossing und *Tanaka*⁴⁵⁾ entwickelten eine Photoionenquelle, bei der die in einer Krypton-Lampe erzeugten Strahlen (1236 Å und 1165 Å) durch ein Lithiumfluorid-Fenster in den Ionisierungsräum eintreten. (Bild 17).

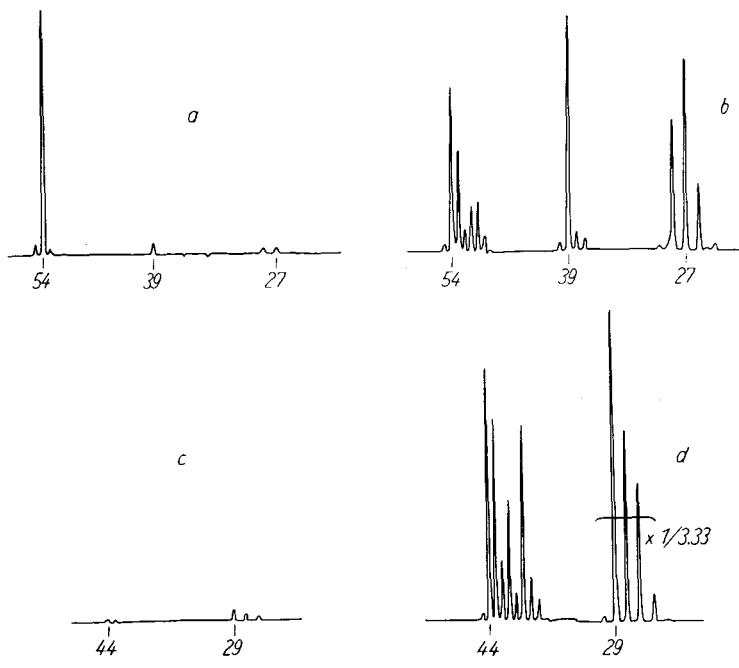


[A 854.17]

Bild 17

Photo-Ionenquelle und UV-Lampe nach *Lossing* und *Tanaka*. Die Lampe L ist aus Pyrex-Glas, die Elektroden E aus Tantal. Das Reservoir R enthält Krypton. Licht aus der Lampe gelangt durch das Lithiumfluorid-Fenster W durch den Schlitz S₁ in die Ionenquelle und durchquert diese parallel zum Schlitz S₂ in der Platte P

Zur Erzeugung eines Elektronenstoß-Vergleichsspektrums war außerdem eine konventionelle Elektronenstoßvorrichtung vorhanden. Bild 18 zeigt die durch Photoionisation und durch Elektronenstoß erzeugten Spektren von



[A 854.18]

Bild 18

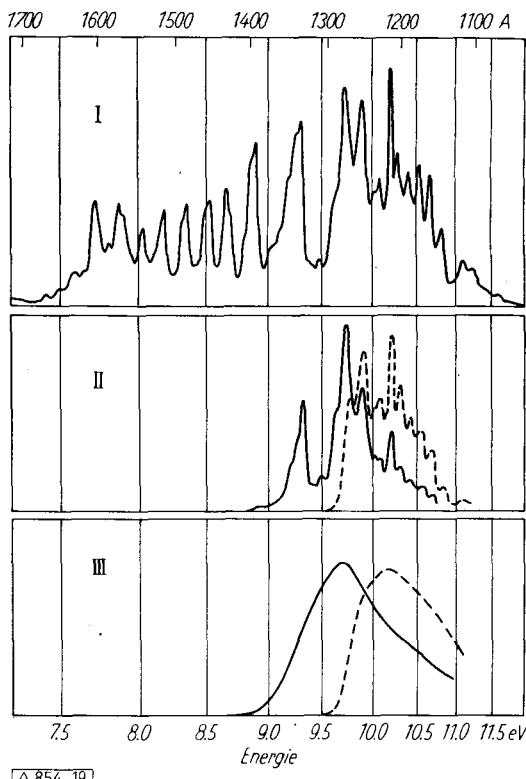
Massenspektren von Butadien (1,3-Butadien, a = Photoionisation, b = Elektronenstoß) und Propan (c = Photoionisation, d = Elektronenstoß), durch Photoionisation und durch Elektronenstoß erzeugt

⁴⁵⁾ F. P. *Lossing* u. Ikuzo *Tanaka*, J. chem. Physics 25, 1031 [1956].

Butadien und Propan. Die Energie der beiden Krypton-Linien von 10,03 bzw. 10,64 eV reicht aus, um Butadien mit einer Ionisierungsenergie von 9,07 ± 0,01 eV zu ionisieren, nicht aber das Propan mit 11,21 eV Ionisierungsenergie. Die kleinen Rest-Peaks außer dem Haupt-Peak im Photoionisationsspektrum werden als „Sekundärspektrum“ bezeichnet und entstehen durch Photoelektronen. Dies ist daraus ersichtlich, daß das Sekundärspektrum die gleiche Peak-Verteilung wie das Elektronenstoß-Spektrum hat. Es wurden u. a. Messungen an CH₃-Radikalen, die durch thermische Zersetzung von Hg(CH₃)₂ erzeugt und dann photoionisiert wurden, ausgeführt.

Es sei hier nur kurz darauf hingewiesen, daß *Tanaka* und *Steacie*⁴⁶⁾ auch die sensibilisierte Photoionisation studierten. Sie untersuchten Reaktionen vom Typ A* + B → A + B* + e, wobei A* z. B. ein angeregtes Krypton-Atom, welches von der Krypton-Resonanzlinie angeregt wird, und B eine Molekül wie z. B. NO oder Aceton ist.

Hurzeler, Inghram und *Morrison*⁴⁷⁾ benutzten als Lichtquelle eine Wasserstoff-Kapillarlampe und als Monochromator ein Vakuum-Konkavgitter. So konnten sie kontinuierlich den Photoionenstrom als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes messen. Gleichzeitig wurde die spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle photoelektrisch mitgemessen („Photostrom“). Bild 19 zeigt den



[A 854.19]

Bild 19

Photoionisationsmessungen für Äthylamin. Kurve I gibt den Photolektronenstrom des Monochromators, Kurve II die Photoionenströme der Massen 45 und 30 (ausgezogene bzw. gebrochene Linien) und Kurve III die entsprechenden Photoionen-Ausbeuten wieder

Photostrom, den Ionenstrom und die Photo-Ionenausbeute für Äthylamin als Funktion der Lichtwellenlänge. Außerdem das C₂H₅-NH₂⁺-Ion wurde das Radikal-Ion CH₂NH₂⁺ gefunden.

⁴⁶⁾ Ikuzo *Tanaka* u. E. W. R. *Steacie*, Canad. J. Chem. 35, 821 [1957], J. chem. Physics 26, 715 [1957].

⁴⁷⁾ H. *Hurzeler*, M. G. *Inghram* u. J. D. *Morrison*, ebenda 27, 313 [1957].

Ausblick

Durch massenspektrometrische Methoden ist es in den letzten zehn Jahren gelungen, unsere Kenntnis von den Eigenschaften und Reaktionen freier Radikale und Atome wesentlich zu erweitern. Ein großes Zahlenmaterial über die Ionisierungs- und Bindungsenergien freier Radikale und über die Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsenergien von Radikalreaktionen wurde gewonnen, und die Reaktionsschemata vieler Radikalreaktionen konnten auf Grund dieser massenspektrometrischen Arbeiten ermittelt werden. Eine gewisse Beschränkung in der Gewinnung quantitativer Ergebnisse bei komplizierten Reaktionen, bei denen zahlreiche Reaktionszwischenprodukte auftreten, liegt in manchen Fällen darin, daß vor der einwandfreien Identifizierung eines freien Radikals ausgeschlossen werden muß, daß es sich um ein durch Elektronenstoß entstandenes Bruchstück-Ion handelt, was nicht immer möglich ist.

Zwei Wege zur Überwindung dieser Schwierigkeit zeichnen sich gegenwärtig ab: erstens Ionisierung der stabilen Moleküle bzw. der Radikale nach der Methode der Photoionisation, bei der sich — wie bereits geschildert — das Massenspektrum wesentlich vereinfacht (im Idealfalle bis auf einen Peak), und zweitens Ionisierung mit Hilfe der Feldemission.

Inghram und Gomer⁴⁸⁾ entwickelten eine Feldemissions-Ionenquelle, indem sie den Leuchtschirm eines Feldionen-Mikroskops mit einer Öffnung von etwa 1 mm Durchmesser versahen, durch welche ein kleiner Teil des Ionenstromes

⁴⁸⁾ M. G. Inghram u. R. Gomer, ebenda 22, 1279 [1954], Z. Naturforsch. 10a, 863 [1955]; R. Gomer u. M. G. Inghram, J. Amer. chem. Soc. 77, 500 [1955].

in ein Massenspektrometer eintritt. Sie fanden, daß das mit dieser Ionenquelle gefundene Massenspektrum gegenüber dem durch Elektronenstoß erzeugten wesentlich vereinfacht ist. Die in der Ionenquelle befindlichen Moleküle diffundieren an eine positiv geladene Wolfram-Spitze von etwa 1000 Å Krümmungsradius heran und werden an der Spitzenoberfläche oder unmittelbar davor infolge der dort herrschenden Feldstärke von einigen 10⁸ Volt/cm durch Auto-Ionisation positiv geladen und in Richtung des Leuchtschirmes und des dahinter befindlichen Massenspektrometers beschleunigt. Im Massenspektrum treten im wesentlichen nur die Peaks der Mutter-Moleküle auf.

Beckey⁴⁹⁾ entwickelte eine fokussierende Feldemissions-Ionenquelle zum Nachweis photochemisch oder thermisch erzeugter Radikale.

Auch zum Nachweis von Radikalen, die bei Chemisorptions-Vorgängen entstehen, kann die Feldemissions-Ionenquelle benutzt werden. Inghram und Gomer zeigten, daß bei der Chemisorption von CH₃OH an der Spitze der Feldemissions-Ionenquelle das CH₃O-Radikal entsteht.

Das noch relativ junge Arbeitsgebiet der massenspektrometrischen Untersuchungen der Eigenschaften und Reaktionen von freien Radikalen und Atomen ist also weiterhin Entwicklungsfähig, und es dürften sowohl mit Hilfe der zuletzt beschriebenen Methoden als auch mit Hilfe der Elektronenstoßmethode weitere Aufschlüsse über die Reaktionen freier Radikale und Atome zu gewinnen sein.

Eingegangen am 8. November 1957 [A 854]

⁴⁹⁾ H. D. Beckey, Naturwissenschaften, im Druck.

Zur Polymerisationsanregung durch Redox-Systeme

Von Dr. R. KERBER und Prof. Dr. F. PATA T

Institut für Chemische Technologie der T. H. München

An der Redox-Polymerisation von Acrylnitril mit H₂O₂/Rongalit wird gezeigt, daß es nicht stets OH-Radikale sein müssen, die derartige Reaktionen auslösen. Zieht man die Möglichkeit von Anlagerungsverbindungen als Zwischenstufen in Betracht, so ergeben sich interessante Ausblicke hinsichtlich der Spezifität von Redox-Systemen und anderen technisch bedeutsamen Fragen.

In einer Reihe von Arbeiten über redox-beschleunigte Polymerisationen wird als eigentlich polymerisationsauslösender Initiator das OH-Radikal angesetzt. Dies mag in vielen Fällen richtig sein, jedoch darf die Annahme eines derartigen Zwischenproduktes keineswegs verallgemeinert werden. Selbst eine einwandfreie analytische Bestimmung von endständigen OH-Gruppen im entstandenen Polymeren ist kein zwingender Beweis dafür, daß etwa unbedingt freie OH-Radikale für den Polymerisationsstart maßgeblich sein müssen. Es bedarf vielmehr einer genauen reaktionskinetischen Analyse aller in einem solchen System ablaufenden Reaktionen, um einigermaßen fundierte Angaben über den Kettenstart machen zu können. In den meisten Fällen scheitert ein derartiges Vorgehen allerdings bereits an den analytischen Schwierigkeiten, die sich für eine hinreichend genaue Erfassung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten während der Reaktion ergeben.

Wir untersuchten die Polymerisation von Acrylnitril in wässriger Lösung in Anwesenheit des Redoxsystems Rongalit/H₂O₂¹⁾ (Rongalit = NaHSO₃·CH₂O). Für dieses

¹⁾ F. Patat, R. Jancke u. R. Kerber, Makromolekulare Chem., im Druck.

Redoxsystem wurde ein analytisches Verfahren ausgearbeitet, das die Bestimmung der einzelnen Reaktionskomponenten sowie deren Folgeprodukten zu jedem Zeitpunkt der Reaktion mit genügender Exaktheit erlaubt²⁾. Auf die bei den Polymerisationsversuchen erzielten Ergebnisse soll hier nur insoweit eingegangen werden, als sie für die Diskussion des Kettenstarts von Bedeutung sind. Für die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisationsreaktion ergibt sich die Gleichung:

$$-\frac{d [ACN]}{dt} = k [ACN]^{1.5} [H_2O_2]^{0.5} \quad (1)$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt demnach eine Abhängigkeit von der Monomer- und der H₂O₂-Konzentration, ist jedoch über einen weiten Bereich unabhängig von der Menge des anwesenden Rongalit. Andererseits ist aber die Reaktion zwischen H₂O₂ und Rongalit sowohl von der H₂O₂- als auch der Rongalit-Konzentration abhängig³⁾. Dafür gilt:

$$-\frac{d [H_2O_2]}{dt} = k [H_2O_2]^{1.5} [Rongalit] \quad (2)$$

²⁾ R. Kerber u. A. Effmert, erscheint demnächst.

³⁾ G. Bruchmann, Diplomarbeit, T. H. Hannover 1955; G. Bier u. G. Meßwarb, persönl. Mitteilg.