

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 13 · SEITE 589–628

7. JULI 1967

Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen

von J. DROWART UND P. GOLDFINGER [*]

Die Hochtemperatur-Massenspektrometrie (bisher bei 1000 bis 2500 °K und 10⁻³ bis 10⁻¹² Torr) ermöglichte bereits die Identifizierung vieler unbekannter und unerwarteter zwei- und mehratomiger Molekülspezies (besprochen werden hier sehr viele Oxide, ferner Halogenide, Kohlenstoff- und Metallassoziate). Eine Apparatur zur Erzeugung und Untersuchung von Molekularstrahlen wird ausführlich beschrieben. Dabei gestatten Knudsen-Zellen die Erzeugung von Molekularstrahlen unter Gleichgewichtsbedingungen; in Sonderfällen verwendet man Knudsen-Zellen in Doppelofen-Anordnung. Von großer Wichtigkeit ist die Konservierung der Primärteilchen im Molekularstrahl, es sei denn die experimentelle und rechnerische Unterscheidung von Mutter- und Tochter-Ionen gelänge zuverlässig. Thermodynamische und kinetische Größen wie ΔH_T[°]-Werte, Dissoziationsenergien und Ionisierungsquerschnitte werden mitgeteilt.

1. Einleitung

Massenspektrometrische thermodynamische Untersuchungen unter hohen Temperaturen wurden vor etwa 15 Jahren von Chupka und Inghram^[1] sowie Honig^[2] an Kohlenstoffdampf begonnen. Im Anschluß an diese Arbeiten wurden die Untersuchungen sehr rasch auf andere Elemente^[3,4], auf intermetallische Verbindungen^[5], Oxide^[6–8], Sulfide, Selenide und Telluride^[5], Halogenide^[9–13], Hydroxide^[14] und Nitrate^[15] ausgedehnt.

[*] Prof. Dr. J. Drowart und Prof. Dr. P. Goldfinger
Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire,
Université Libre de Bruxelles
Avenue F.-D. Roosevelt, 50
Bruxelles 5/Belgien

- [1] W. A. Chupka u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 21, 371, 1313 (1953); J. physic. Chem. 59, 100 (1955).
- [2] R. E. Honig, J. chem. Physics 22, 126 (1954).
- [3] R. E. Honig, J. chem. Physics 21, 573 (1953); 22, 1610 (1953); G. Koehl, Z. Naturforsch. 9a, 913 (1954); J. Drowart u. R. E. Honig, ibid. 25, 581 (1956); 61, 980 (1957); P. Schissel, ibid. 26, 1276 (1957).
- [4] L. Kerwin, Canad. J. Physics 32, 757 (1954); J. S. Kane u. J. H. Reynolds, ibid. 25, 342 (1956).
- [5] J. Drowart u. P. Goldfinger, J. Chim. physique Physico-Chim. 55, 721 (1958); P. Goldfinger u. M. Jeunehomme: Advances in Mass Spectrometry. Pergamon Press, London 1959, S. 534.
- [6] M. G. Inghram, W. A. Chupka u. R. F. Porter, J. chem. Physics 23, 2159 (1955); M. G. Inghram, W. A. Chupka u. J. B. Berkowitz, Mém. Soc. roy. Sci. Liège, 4e Série 18, 513 (1957).
- [7] I. Pelchowitch, Philips Res. Rep. 9, 42 (1954).
- [8] S. A. Shchukarev u. G. A. Semenov, Ž. neorg. Chim. 2, 1217 (1957).
- [9] L. Friedman, J. chem. Physics 23, 477 (1955).

Dabei erwies sich die Hochtemperatur-Massenspektrometrie als eine der erfolgreichsten Methoden zum Studium von Gas-fest- oder Gas-flüssig-Gleichgewichten bei hohen Temperaturen. Hunderte kondensierter Systeme, die im Gleichgewicht mit ihren Dämpfen stehen, wurden seither untersucht und das Verhalten beim Verdampfen^[a] festgelegt. Dabei konnten in der Gasphase vielfach Molekülarten nachgewiesen werden, die man bisher entweder lediglich spektroskopisch festgestellt hatte, oder die gänzlich unbekannt und auch keineswegs erwartet worden sind. Ihre Dissoziationsenergien konnten aus den Gleichgewichtsdrücken bestimmt werden. Die Ergebnisse haben unsere Vorstellungen über die Beständigkeit gasförmiger anorganischer Moleküle wesentlich verändert und Kenntnis von einer Vielzahl neuer Molekülarten vermittelt.

Seit einigen Jahren wird die Hochtemperatur-Massenspektrometrie nun auch zum Studium von Mechanismen

- [10] H. M. Rosenstock, J. R. Sites u. J. R. Walton u. R. Baldock, J. chem. Physics 23, 2442 (1955).
 - [11] R. M. Hobson, J. chem. Physics 23, 2463 (1955).
 - [12] R. F. Porter u. R. C. Schoonmaker, J. chem. Physics 29, 1070 (1958).
 - [13] L. N. Gorokhov, Yu. S. Khodeev u. P. A. Akishin, Ž. neorg. Chim. 3, 2597 (1956).
 - [14] R. F. Porter u. R. C. Schoonmaker, J. chem. Physics 28, 168 (1958).
 - [15] R. F. Porter, R. C. Schoonmaker u. C. C. Addison, Proc. chem. Soc. (London) 1959, 11.
- [a] Unter „Verhalten beim Verdampfen“ sei die Summe aller stöchiometrisch faßbaren Verdampfungsvorgänge verstanden. Für Kohlenstoff gilt beispielsweise C_{fest} → aC + bC₂ + cC₃ . . . mit a+b+c/3 = 1.

men und Kinetik der Verdampfung und Kondensation sowie zur Aufklärung chemischer Reaktionen zwischen Gasen und festen Stoffen herangezogen^[16]; sie brachte hier ähnlich wichtige Erkenntnisse.

Der Hochtemperatur-Massenspektrometrie liegen folgende Arbeitsgänge zugrunde: Man isoliert in Form eines Molekularstrahls eine repräsentative Probe der gasförmigen Phase des zu untersuchenden Systems; dann müssen die neutralen Teilchen in Ionen übergeführt werden. Diese Ionen werden massenspektrometrisch analysiert, ihre Intensitäten gemessen und daraufhin die einzelnen Ionen identifiziert. Aus der Natur der Ionen muß man auf die Art, und aus ihrer Intensität auf den Strom der primären neutralen Teilchen im Molekularstrahl zurückschließen; daraus wiederum werden thermodynamische und kinetische Daten abgeleitet.

Zur Technik, zu den Berechnungsmethoden und zu tabellarischen Übersichten der Ergebnisse gibt es umfangreiche Übersichtsartikel^[17, 18]. In dieser Arbeit sollen die erwähnten Einzelschritte im Zusammenhang beschrieben und insbesondere im Hinblick auf die Kenntnis gasförmiger anorganischer Moleküle besprochen werden.

2. Experimentelles

Eine Apparatur für die hier zu besprechende Spezialanwendung der Molekularstrahl-Technik (Näheres siehe^[19]) besteht aus folgenden Baueinheiten: Molekularstrahlquelle und Kollimatorsystem, Ionenquelle, Massenspektrometer, Ionenkollektor. Diese Bauteile sind in einem evakuierbaren Gehäuse untergebracht; der Druck läßt sich soweit reduzieren, daß die freie Weglänge der Teilchen ein mehrfaches des geometrischen Weges (im allgemeinen des Weges zwischen Ionenquelle und Kollektor) beträgt.

Die Teilchen eines Molekularstrahls^[19] bewegen sich – praktisch stoßfrei – geradlinig und nahezu parallel im hochevakuierten Raum. Ein solcher Molekularstrahl tritt aus dem Gasraum einer sogenannten Knudsen-Zelle, einem Metallgefäß mit kleinem Spalt (Öffnungsfläche s) aus. Durch Blenden vor diesem Spalt läßt sich der Strahl weiter begrenzen, oder ein Bereich daraus ausblenden. Zu Zusammenstößen im

[16] J. B. Berkowitz-Mattuck, A. Büchler, J. L. Engelke u. S. N. Goldstein, *J. chem. Physics* 39, 2722 (1963); J. D. McKinley, *ibid.* 40, 120, 576 (1964); 41, 2814 (1964); J. N. Smith jr. u. W. L. Fite, 3rd Internat. Rarefied Gas Dynamics Symposium, Vol. 1, Academic Press, New York 1963, S. 930; J. N. Smith jr. u. H. Balzberg, *ibid.* 40, 3585 (1964); P. O. Schissel u. O. C. Trulson, *ibid.* 43, 737 (1965); J. Drowart, A. Pattoret, S. Smoes, F. Degrèvre u. D. Detry in W. L. Mead: *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam 1966, S. 931; F. Degrèvre u. J. Drowart, Rev. A.T.B. Metallurgie 6, 115 (1966).

[17] M. G. Ingram u. J. Drowart in: *High Temperature Technology*. McGraw Hill Book Comp. Inc., New York 1960, S. 219; J. Drowart in E. Rutner, P. Goldfinger u. J. P. Hirth: *Condensation and Evaporation of Solids*. Gordon and Breach Inc., New York 1964, S. 255.

[18] P. Goldfinger in R. I. Reed: *Mass Spectrometry*. Academic Press, London-New York 1965.

[19] G. R. J. Fraser: *Molecular Beams*. Cambridge University Press, London 1931; I. Estermann, *Rev. mod. Physics* 18, 300 (1946); K. F. Smith: *Molecular Beams*. Methuen and Co. Ltd., London 1955; N. F. Ramsay: *Molecular Beams*. Clarendon Press, Oxford 1956.

Molekularstrahl kommt es praktisch nur – und das selten – wenn ein schnelleres Teilchen ein langsameres überholt. Ein molekularer Zerfall über die Dissoziationsenergie hinaus angeregter komplexer Ionen tritt nur außerordentlich selten ein; optische Übergänge beeinflussen die chemische Natur der Partikeln nicht. Der Molekularstrahl gibt somit ein getreues Bild des zu untersuchenden Systems wieder.

Teilchen-Zusammenstöße in der Effusionsöffnung werden verhindert, indem man die mittlere freie Weglänge λ hinter der Austrittsblende groß macht gegenüber der Breite d der Effusionsöffnung. Bei $\lambda \approx d$ geht die molekulare Effusion in hydrodynamische Strömung ($\lambda \ll d$) über; dieser Zustand soll normalerweise vermieden werden (vgl. jedoch^[20]).

Falls das Verhältnis Öffnungsfläche:Oberfläche der verdampfenden Probe klein ist, wird das Verdampfungsgleichgewicht durch die Effusion nicht gestört; durch Variation des Flächenverhältnisses unter konstanter Temperatur kann diese Aussage überprüft werden. Wenn die Tiefe der Effusionsöffnung gegenüber ihrer Breite vernachlässigbar klein ist, läßt sich in elementarer Weise aus der kinetischen Gastheorie die Gesamtzahl der pro Zeiteinheit Z effundierenden Teilchen angeben^[21]:

$$Z = n \cdot u \cdot s / 4 \quad (1)$$

($n = p/kT$, die Teilchenzahl pro cm^3 im Dampfraum der Knudsen-Zelle; $u = \sqrt{8 k T / \pi m}$, mittlere Teilchengeschwindigkeit; p = Druck; k = Boltzmann-Konstante; T = absolute Temp.; m = Masse).

Die Teilchen-Intensitätsverteilung ist dem Cosinus des Winkels, der von der Normale auf die Effusionsöffnung und der Teilchenbahn gebildet wird, proportional, in Analogie zum Lambertschen Gesetz der Lichtemission. Hat die Effusionsöffnung eine nicht mehr zu vernachlässigende Dicke x , so sind Effusionsgeschwindigkeit und Winkelverteilung^[22] eine Funktion von x/d .

Eine alternative Methode zur Erzeugung eines Molekularstrahls wurde von Langmuir^[23] eingeführt, wobei vom Dampf einer frei verdampfenden Probe ein Strahl ausgeblendet wird.

In Fällen, in denen es auf Gleichgewichtseinstellung ankam, werden Knudsen-Zellen verwendet; zum Studium von Kinetiken und Reaktionsmechanismen bedient man sich der Langmuir-Methode^[16].

Der Aufbau einer typischen Apparatur sei in Abbildung 1 gezeigt. Man erkennt die Knudsen-Zelle, die Wärmeabschirmung und die Heizelemente. Um Gleichgewichte zwischen einer kondensierten Phase und einem permanenten Gas zu untersuchen, hat man Zellen mit Gaseinlaßvorrichtung verwendet^[24], wäh-

[20] F. T. Greene u. T. A. Milne, *J. chem. Physics* 39, 3150 (1963); 44, 2444 (1966); F. T. Greene, J. Brewer u. T. A. Milne, *ibid.* 44, 1488 (1966).

[21] H. Hertz, *Ann. Physik* 17, 177 (1882); M. Knudsen, *ibid.* 47, 697 (1915).

[22] P. Clauzing, *Physica* 9, 65 (1929); V. Ruth u. J. P. Hirth in: *Condensation and Evaporation of Solids*. Gordon and Breach Inc., New York 1964, S. 99.

[23] I. Langmuir, *J. Amer. chem. Soc.* 35, 931 (1913).

[24] R. F. Porter u. R. C. Schoonmaker, *J. physic. Chem.* 63, 626 (1959).

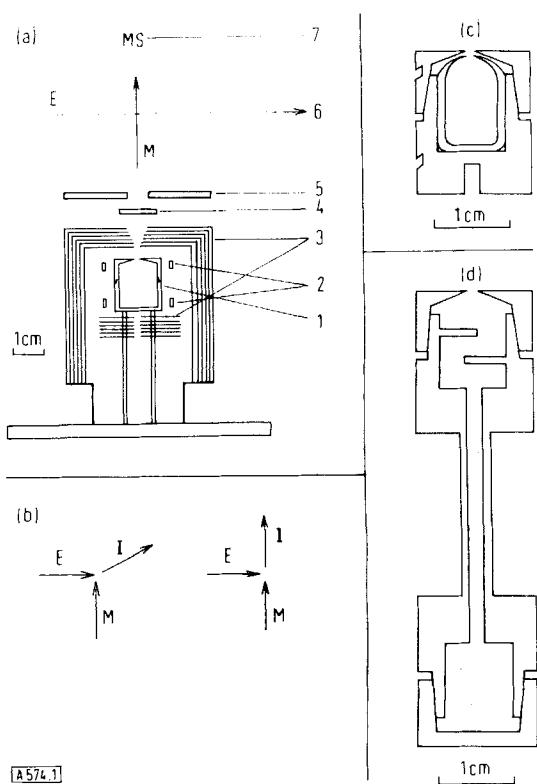


Abb. 1. Zur Erzeugung des Molekularstrahls.

(a): Molekularstrahlen-Quelle.

1 Knudsen-Zelle; 2 Heizelemente; 3 Strahlungsschilde; 4 beweglicher Spalt; 5 Eintrittsblende zur Ionenquelle (Kühlung durch H₂O oder fl. N₂ ist möglich); 6 Elektronenstrahl; 7 Massenspektrometer.

(b): Zwei mögliche Anordnungen zur Erzeugung des Ionenstrahls. M Molekularstrahl; E Elektronenstrahl; I Ionenstrahl.

(c): Schnitt durch eine Knudsen-Zelle, in die ein thermisch und chemisch beständiger Keramik- oder Metalliegel eingesetzt ist und die mit Meßstellen für Pyrometer oder Thermoelemente versehen ist.

(d): Schnitt durch eine Knudsen-Zelle in Doppelofen-Anordnung.

rend für Gleichgewichtsstudien an ungesättigten Dämpfen Knudsen-Zellen in Doppelofen-Anordnung dienen [25]. Seit kurzem werden auch elektrochemische Knudsen-Zellen verwendet [26].

In der Regel fertigt man die Zellen aus Molybdän, Tantal oder Wolfram; um chemische Reaktionen mit dem Material der Zelle zu vermeiden, kann man Tiegelchen aus resistenten Metallen, Keramik, Graphit u.dgl. einsetzen. Das richtige Gefäßmaterial ist nicht leicht zu finden; oft geht man empirisch vor, kann die Situation aber leichter übersehen, wenn Phasendiagramme der Materialien zur Verfügung stehen. Bei der Wahl des richtigen Gefäßmaterials nützt oft der Umstand, daß man gasförmige Produkte, die bei der Reaktion zwischen Substrat und Gefäßmaterial entstehen, massenspektrometrisch nachweisen oder Aktivitätsänderungen infolge Legierungs- oder Verbindungsbildung leicht beobachten kann.

Temperaturen bis etwa 1000 °C erreicht man mit elektrischen Heizwendeln, Temperaturen über 1000 °C erzielt man durch Elektronenbeschuß. Auch die direkte Laser-Strahlung [28]

[25] P. A. Akishin, L. N. Gorokhov u. L. N. Sidorov, *Vestnik Moskovskogo Univ., Ser. Math., Mechan., Astronom., Fiz. Chim.* No. 6, 194 (1959); T. A. Milne, *J. chem. Physics* 28, 717 (1953).

[26a] H. Rickert in: *Condensation and Evaporation of Solids*. Gordon and Breach Inc., New York 1964, S. 201.

[26b] D. Detry, J. Drowart, P. Goldfinger, H. Keller u. H. Rickert, *Z. physik. Chem. N. F.*, im Druck.

[27] R. P. Burns, A. J. Jason u. M. G. Inghram, *J. chem. Physics* 40, 1161, 2739 (1965).

und die mit Spiegeln gesammelte Strahlung des elektrischen Lichtbogens [27] wurden zur Verdampfung der Proben verwendet.

Niedrigere Temperaturen werden mit Thermoelementen gemessen, optische Pyrometer (gewöhnlich monochromatische), die auf die Öffnung eines schwarzen Körpers oder direkt auf die Effusionsöffnung gerichtet sind [b], werden für höhere Temperaturen eingesetzt. Bisweilen prüft man derart das Temperaturprofil der gesamten Knudsenzelle. Nach unserer Ansicht sind Reproduzierbarkeit und Präzision der Temperaturmessung für diese Hochtemperatur-Massenspektrometeranordnung praktisch die gleichen wie in älteren ähnlichen Apparaturen zur Dampfdruckmessung nach Langmuir oder Knudsen oder nach der Torsionsmethode. Für den Bereich 1000 bis 2500 °K, in dem die meisten Messungen ausgeführt werden, werden Ungenauigkeiten in der Temperaturangabe auf etwa 1 % geschätzt.

Der die Zelle verlassende Molekularstrahl wird durch eine Aperturblende in der Wärmeabschirmung begrenzt (vgl. Abb. 1). Ein beweglicher Spalt, mit dem der Molekularstrahl vollständig oder teilweise abgeblendet werden kann, ist vor der Ionenquelle angeordnet und gestattet, die Intensitätsverteilung innerhalb des Molekularstrahls zu messen, um wiederum – geometrisch gesehen – die Herkunft der einzelnen im Massenspektrometer identifizierten Teilchen festzulegen (siehe Abb. 1 und 2) und Störphänomene zu erkennen (z.B. das Kriechen von Flüssigkeiten zur Deckfläche der Zelle; das Wandern von Molekülen durch die Zellenwand z.B. an Korngrenzen entlang). Des weiteren ist es so möglich, die durch Elektronenstoß aus den verdampfenden Molekülarten entstandenen Ionen von jenen zu unterscheiden, die aus den sonst im System vorhandenen Restgasen entstanden sind.

Für Molekular-, Elektronen- und Ionenstrahl hat man verschiedene geometrische Anordnungen erprobt. In den meisten Anordnungen wird der Elektronenstrahl parallel zum Eingangsspalt des Spektrometers geführt und der Molekularstrahl dazu senkrecht (siehe Abb. 1b). Der Ionenstrahl kann dann entweder koaxial oder senkrecht zum Molekularstrahl untersucht werden. Hinsichtlich des Experimentierens und der Ergebnisse sind die Anordnungen praktisch gleichwertig.

Die Ionisierung ist so vorzunehmen, daß ein möglichst unverfälschtes Bild der Neutralmoleküle im Molekularstrahl entsteht und gleichzeitig eine möglichst hohe Empfindlichkeit erreicht wird. Daher hat man den Weg der Ionisierung durch Elektronenstoß und einer Identifizierung der positiven Ionen gewählt. Da man meist eine Streuung der Elektronenenergie um einige Zehntel eV in Kauf nehmen kann, um die Charakteristik der Ionisationsausbeute-Kurven zu diskutieren, kann man sich auf konventionelle Ionenquellen [29]

[28] R. E. Honig u. J. R. Woolston, *Appl. Physics Letters* 2, 138 (1963); R. E. Honig, *ibid.* 3, 8 (1963); J. Berkowitz u. W. A. Chupka, *J. chem. Physics* 40, 2735 (1964).

[b] Ein Hohlraum mit großem Verhältnis Tiefe:Öffnungsweite ist ein ausreichend guter „schwarzer Körper“. Zur Bestimmung von Oberflächentemperatur unter „Langmuir-Bedingungen“ muß man die Emissionsfähigkeit kennen.

[29] H. Ewald u. H. Hintenberger: Methoden und Anwendung der Massenspektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1953; G. B. Barnard: Modern Mass Spectrometry. Institute of Physics, London 1953; M. G. Inghram u. R. J. Hayden: Mass Spectroscopy. Nuclear Sci. Ser. Rep. 14. Nat. Acad. Sci. – Nat. Res. Council, Washington D.C. 1954; J. H. Beynon: Mass Spectrometry and its Uses in Organic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1960; R. I. Reed, Mass Spectrometry. Academic Press, London-New York 1965; C. Brunnee u. H. Voshage, Massenspektrometrie. K. Thieme K.G., München 1964.

beschränken. Eine Bremsspannungsdifferenz-Ionenquelle^[30] wurde in Fällen verwendet^[31], in denen es mehr auf ein genaues Studium der Ionisationsausbeute-Kurve der Hochtemperatur-Teilchen als auf Partialdampfdruck-Messungen ankam, also Fälle, in denen man monoenergetische Elektronen benötigt; diese Forderung bedingt einen erheblichen Ionen-Intensitätsverlust.

Die übrigens außerordentlich empfindliche Oberflächen-Ionisation läßt sich nur für Elemente oder Moleküle gebrauchen, die eine kleine Ionisierungsenergie haben und ist daher nicht allgemein anwendbar. Feld-Ionisierung^[32] scheint vielversprechend zu sein, wurde jedoch bis jetzt noch nicht herangezogen. Kürzlich wurden interessante Ergebnisse mit Hilfe von Photo-Ionisierung erhalten^[33].

Die Massenanalyse selbst wurde bisher hauptsächlich mit einfach fokussierenden magnetischen Instrumenten vorgenommen. Charakteristik und Arbeitsweise solcher Instrumente werden in Monographien zur Massenspektrometrie besprochen^[29]. Um möglichst nahe an die Ionenquelle heranzukommen und wegen der leichteren Installierung von Sekundärelektron-Vervielfachern wurden bevorzugt 60°-Instrumente verwendet. Seit 1960 setzt man auch Flugzeit-Massenspektrometer ein^[34]. Auflösung und Empfindlichkeit sind bei Sektorinstrumenten allgemein besser als bei Flugzeit-Massenspektometern. Mit den bisher verwendeten Apparaturen kann man Gesamtdrucke von etwa 10^{-3} bis 10^{-12} atm in der Knudsen-Zelle meistern.

Die obere Druckgrenze wird durch die Dimensionierung der Effusionsöffnung festgelegt, 0,1 bis 1 mm im Durchmesser. Kleinere Durchmesser oder sehr enge Schlitze der Effusionsöffnung führen zu Schwierigkeiten, die mit steigender Temperatur erheblich zunehmen. Die untere Druckgrenze ist durch die vorhandenen Restgase und durch die Empfindlichkeit des Massenspektrometers festgelegt. Aus diesem Grund sollte der Druck unter die üblichen 10^{-6} bis 10^{-7} Torr verringert werden. Mit doppelfokussierenden Instrumenten ist es heute ferner möglich, die interessierenden anorganischen Ionen neben den aus den Restgasen entstandenen meist organischen Ionen zu unterscheiden. Falls die Nachweigrenze durch die Empfindlichkeit des Massenspektrometers gesetzt ist, empfehlen sich die neuen Quadrupol- (oder Monopol-)Instru-

[30] R. E. Fox, W. M. Hickam, T. Kjeldaa jr. u. D. J. Grove, Physic. Rev. 84, 859 (1951); Rev. Sci. Instruments 12, 1101 (1955); C. A. McDowell: Mass Spectrometry. McGraw Hill Book Co., New York 1963, S. 524.

[31] N. C. Blais u. J. B. Mann, J. chem. Physics 33, 100 (1960); J. B. Mann, ibid. 40, 1632 (1961).

[32] R. Gomer u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 22, 1279 (1954); J. Amer. chem. Soc. 77, 500 (1955); M. G. Inghram u. R. Gomer, Z. Naturforsch. 10a, 863 (1955); H. D. Beckey in: Advances in Mass Spectrometry. Vol. 2, Pergamon Press, London 1963, S. 1; Vol. 3, S. 35; H. D. Beckey in R. I. Reed: Mass Spectrometry. Academic Press, London-New York 1965.

[33] J. Berkowitz u. W. A. Chupka, J. chem. Physics 45, 1287 (1966).

[34] D. White, A. Somer, P. N. Walsh u. H. W. Goldstein in R. M. Elliott: Advances in Mass Spectrometry. Vol. 2, Pergamon Press 1963, S. 110; M. B. Panish, J. chem. Physics 34, 1079 (1961).

[35] W. Paul u. H. Steinwedel, Z. Naturforsch. 8a, 448 (1953); W. Paul u. H. Raether, Z. Physik 140, 262 (1955); C. Brunnée in R. I. Reed: Mass Spectrometry. Academic Press, London-New York 1965; U. v. Zahn, Rev. Sci. Instruments 34, 1 (1963).

mente^[35], welche die Vorteile hoher Empfindlichkeit und recht guter Auflösung vereinen. Weitere Fortschritte sind unter Verwendung von Ionenquellen hoher Intensität^[36] oder fokussierender Linsen^[27, 37] möglich.

3. Zur Teilchen-Identifizierung

Zur Identifizierung der Teilchen muß man das Massenspektrum in seiner gesamten Breite und über einen möglichst großen Temperaturbereich auswerten. Das Massenspektrum wird an Hand der Massenzahlen aller denkbaren Kombinationen der Elemente (und aller ihrer Isotope), die im System vorhanden sind (einschließlich Gefäßmaterial und eventueller Verunreinigungen), überprüft, sobald ihre Intensität durch den veränderlichen strahlbegrenzenden Spalt beeinflußt wird. Gleichzeitig wird geprüft, ob die Intensitätsverteilung der Neutralmoleküle im Molekularstrahl normal ist (siehe Abb. 2). Ionen, die durch Ionisation des Restgases (Kohlenwasserstoffe) entstehen, lassen sich so ausscheiden. Der Unterschied im Packungsanteil^[c] zwischen anorganischen und organischen Ionen erleichtert dies umso mehr, je größer das Auflösungsvermögen ist.

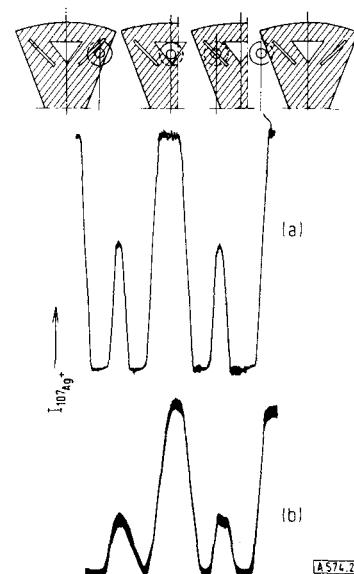


Abb. 2. Normale (a) und verzerrte (b) Intensitätsprofile des Molekularstrahls, die man mit rotierenden Blenden mißt. (Beachte besonders Breite, Höhe und Steigung der Banden sowie Form der Minima).

Da die meisten Elemente mehrere Isotope besitzen und da gleiche Massenzahlen nur selten auftreten, klärt eine Untersuchung der Isotopenverteilung und des Profils des Molekularstrahls in den meisten Fällen die Identität der Ionen. Noch verbleibende Zweideutig-

[36] R. Weiss, Rev. sci. Instruments 32, 397 (1961).

[37] C. F. Giese, Rev. sci. Instruments 30, 260 (1959).

[c] Der Packungsanteil wird als $(M-A)/A$ definiert, wobei M das genaue Gewicht in Masseneinheiten und A die zugehörige ganze Massenzahl bedeutet. In der ^{12}C -Massenskala ist die Differenz $(M-A)$ z. B. $+1825 \cdot 10^{-6}$ für H , 0 für ^{12}C , $-5085 \cdot 10^{-6}$ für ^{16}O , $-52052 \cdot 10^{-6}$ für ^{48}Ti und $+50760 \cdot 10^{-6}$ für ^{238}U . Darum ist die exakte Masse von $^{48}\text{Ti} = 47,941867$ um 0,1% kleiner als $^{12}\text{C}_4 = 48,0$ (genau).

keiten können oft durch Messen der Auftrittspotentiale beseitigt werden.

Natur und Konzentration der Neutralmoleküle werden nach der hier beschriebenen Methode, also aus den identifizierten Ionen und aus der Kenntnis der Ionisationsvorgänge, nicht aber anhand von Vergleichsproben bestimmt. Grundlegende Kenntnisse über Ionisationsvorgänge an Atomen und Molekülen^[38-43] sind dazu nötig.

Durch Elektronenstoß werden alle neutralen Teilchen im Gasraum ionisiert. Bei etwa dem drei- bis fünffachen Ionisationspotential hat der Ionisations-Stoßquerschnitt ein flaches Maximum und nimmt von den leichtesten Atomen zu den schwersten Molekülen hin stetig und nur etwa um den Faktor 50 zu^[d] (siehe Tab. 1).

Meist ist das Mutterion, d.h. das ohne Fragmentierung gebildete Molekülion, in 5- bis 20-fach größerer Intensität vorhanden als die diesem Molekül entsprechenden Fragment-Ionen. Charakteristische Ausnahmen bilden Moleküle mit stark elektronegativen Atomen oder Atomgruppen; das hierbei bevorzugt gebildete Ion ist dasjenige, das durch Verlust des entsprechenden Atoms oder der entsprechenden Atomgruppe entstanden ist. Um daher ein neutrales Muttermolekül identifizieren zu können, muß man Mutter- und Fragment-Ionen zuverlässig unterscheiden können; dazu wiederum muß man sich mit Ionisationsvorgängen und mit chemischen und thermodynamischen Argumenten befassen.

An einige elementare Überlegungen über die Ionisationsausbeute und über die Auftrittspotentiale sei mit Abbildung 3 qualitativ erinnert (Genaueres siehe^[41]). Die Mindestenergie, mit der eine direkte Ionisation gemäß Gleichung (2) möglich ist, bezeichnet man als



Ionisierungsenergie (oder -potential) des Atoms A. Für ein Molekül ergibt sich die Minimalenergie für den Ionisationsprozeß gemäß Gleichung (3) entweder als



[38] H. D. Hagstrum in: Mass Spectrometry in Physics Research. Nat. Bur. Standards (USA), Circular 522, 193 (1950); Rev. mod. Physics 23, 185 (1951).

[39] F. H. Field u. J. L. Franklin; Electron Impact Phenomena. Academic Press Inc., New York 1957.

[40] G. H. Wannier, Physic. Rev. 90, 817 (1953); 100, 1180 (1956); S. Geltman, ibid. 102, 171 (1956); 112, 176 (1958).

[41] J. D. Morrison, J. appl. Physics 28, 1409 (1957); J. chem. Physics 40, 2488 (1964); 12e Conseil de Chimie Solvay, Interscience Publishers, New York 1962, S. 397.

[42] J. H. Dunn u. L. J. Kieffer, Physic. Rev. 132, 2109 (1963); D. Rapp, P. Englander-Golden u. D. D. Briglia, J. chem. Physics 42, 4081 (1965).

[d] Aus diesem Grunde lassen sich alle, auch in sehr verschiedenen Konzentrationen im Gasraum nebeneinander vorliegende Partikeln feststellen – ein einzigartiger Vorteil massenspektrometrischer Verfahren. Optische Absorptions- oder Emissionswahrscheinlichkeit beispielsweise können dagegen von einer gasförmigen Moleküllart zur anderen um einige Zehnerpotenzen variieren.

[43] L. J. Kieffer u. G. H. Dunn, Rev. mod. Physics 38, 1 (1966).

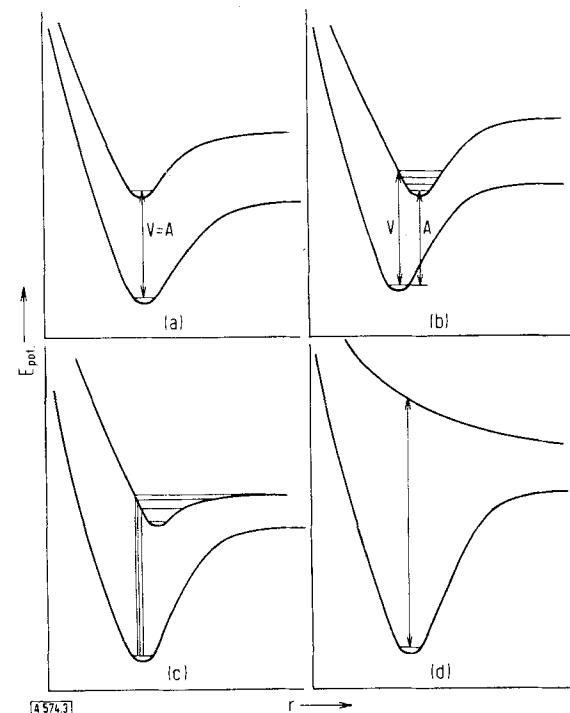
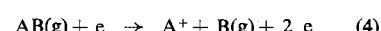


Abb. 3. Kurven potentieller Energie für ein zweiatomiges Molekül im Grund- und in einem Anregungszustand.

- (a): Fall gleicher vertikaler(V) und adiabatischer Ionisierungsenergie(A).
- (b): Fall unterschiedlicher vertikaler und adiabatischer Ionisierungsenergie.
- (c): Die Zufuhr der vertikalen Ionisierungsenergie führt in die Nähe der Dissoziationsgrenze oder etwas über diese hinaus. In diesem Fall werden neben dem Mutterion Fragmentionen gebildet.
- (d): Wenn die obere Kurve der potentiellen Energie im gesamten Verlauf Abstoßung bedingt, so ist die Ionisierung stets mit einer Fragmentierung verbunden.

adiabatische oder als vertikale Ionisierungsenergie (vgl. Abb. 3), in Abhängigkeit davon, ob es nach dem Franck-Condon-Prinzip möglich ist oder nicht, das Minimum der AB^+ -Potentialkurve zu erreichen.

Die Minimalenergie AP (Appearance Potential = Auftrittspotential), mit der es zur Fragmentierung kommt, d.h. zum Prozeß (4),



ist gegeben durch Beziehung (5).

$$AP \gg IP(A^+) + D(AB) \quad (5)$$

Die Ungleichung resultiert daraus, daß sowohl A^+ als auch B kinetische Energie besitzen können (oder kinetische Energie + Innere Energie, falls A oder B zwei- oder mehratomige Teilchen sind)^[42].

Insbesondere für Prozeß (2) ergibt sich aus Theorie^[40] und Experiment^[41,43], daß die Ionisationsausbeute linear mit dem Energieüberschuß zunimmt, solange sich der Prozeß als Übergang von einem wohldefinierten niedrigeren Zustand zu einem wohldefinierten höheren Zustand abspielt; unter diesen Bedingungen hat die Ionisationsausbeute-Kurve den in Abbildung 4 angegebenen Verlauf, sofern im Dampf beide Teilchen A und B anwesend sind, so daß ein gleichzeitiger Ablauf der Vorgänge (2) und (4) möglich ist.

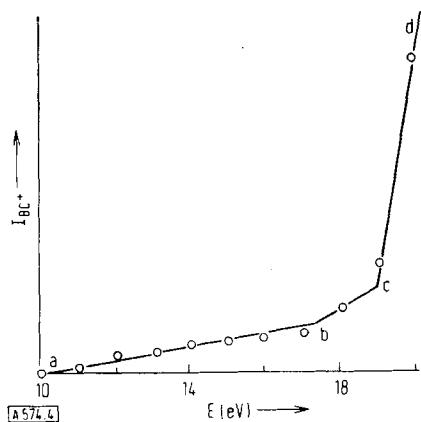


Abb. 4. Ionisationsausbeute-Kurve für das Borcarbid-Ion BC^+ . Der Bereich a–b entspricht dem Übergang $\text{BC} \rightarrow \text{BC}^+$; die Bereiche b–c und c–d den Vorgängen $\text{B}_2\text{C} \rightarrow \text{BC}^+ + \text{B}$ bzw. $\text{BC}_2 \rightarrow \text{BC}^+ + \text{C}$ (die Ordinatenwerte, die Ionenintensitäten, sind in willkürlichen Einheiten angegeben).

(Hier bedeutet A kein Atom, sondern das Bormonocarbid-Molekül BC ; AB symbolisiert sowohl das Dibormonocarbid- B_2C als auch das Borcarbid-Molekül BC_2).

Die Gerade a–b entspricht der direkten Ionisation von A, während der zusätzliche steilere Anstieg der Geraden b–c auf die Bildung von A^+ -Ionen aus den Molekülen AB zurückzuführen ist. In solch einem Fall kann man daher auch bei erheblichen A-Drucken die Komponente A messen, wenn man die Energie unter der durch Punkt b gegebenen hält. Die Differenz $E_b - E_a$ sollte näherungsweise (siehe Gl. 4) der Dissoziationsenergie der Bindung AB entsprechen. Da es aber bekanntermaßen erhebliche Schwierigkeiten bereitet, massenspektrometrisch Dissoziationsenergien auf diese Weise exakt zu bestimmen, zieht man es in der Regel vor, diese Daten aus thermodynamischen Rechnungen zu gewinnen (siehe Abschn. 5 und 6).

Ob ein Teilchen richtig identifiziert wurde, lässt sich im Fall von Atomionen leicht feststellen, indem man das Ionisationspotential $IP(A)$ mit dem spektroskopisch bestimmten vergleicht. Für Moleküle hat man Rydberg-Serien nur in wenigen Fällen beobachten können. Ein Vergleich mit isoelektronischen Molekülen, deren Ionisationspotential spektroskopisch oder massenspektrometrisch bestimmt wurde, ist stets nützlich [39, 44]. Man hat des weiteren beobachtet, daß das Ionisationspotential eines Moleküls, welches keine freien Valenzelektronen besitzt, etwa dem Durchschnittswert der Ionisationspotentiale seiner Atome entspricht; für Moleküle, die freie Valenzelektronen besitzen, liegt das experimentell bestimmte Ionisationspotential gegebenenfalls näher zum Ionisationspotential des Elements mit starker metallischem Charakter.

Wenn die Potentialkurve des Moleküliums nur zur Abstoßung führt (oder wenn nur der abstoßende Ast im Frank-Condon-Bereich liegt) (Abb. 3d bzw. 3c), so entsteht das Ion A^+ mit zusätzlicher kinetischer Energie. Daher gibt die Bestimmung der kinetischen Energie einen Hinweis auf solche Vorgänge [45].

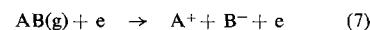
[44] R. W. Kiser: Table of Ionization Potentials. Office of Technical Services, Dept. of Commerce, Washington 25, D. C., 1960; V. I. Vedeneiev, L. V. Gurvitch, V. N. Kondratiev, V. A. Medvedev u. E. L. Frankevitch: Dissociation Energies of Chemical Bonds, Ionization Potentials and Electron Affinities. Academy of Sciences, USSR, Moscow 1962.

[45] P. A. Akishin u. L. N. Gorokhov, Vestnik Moskovskogo Univ., Ser. II 15, No 6 (1960); P. A. Akishin, L. N. Gorokhov u. Yu. S. Khodeev, Ž. strukturnoj Chim. 2, 209 (1961).

Im Fall mehratomiger Moleküle kann sich diese Überschußenergie auf innere Freiheitsgrade verteilen; das Mutterion kann dann metastabil sein. Bei entsprechender Zerfallsgeschwindigkeit des Mutterions (Masse m_i , Ladung n_i), d.h. wenn sich im Bereich zwischen Ionenquelle und Analysator Fragment-Ionen (Masse m_f , Ladung n_f) bilden, läßt sich dies am Massenspektrum durch Auftreten effektiver Massen [29] gemäß Gl. (6) feststellen. Während es für Kohlenwasserstoffe hierzu zahlreiche Beispiele gibt, sind es in der Hochtemperatur-Chemie nur wenige.

$$m_{\text{eff}} = n_i m_f^2 / m_i n_f^2 \quad (6)$$

Für andere Ionisationsvorgänge [38, 39, 46], die gemäß Gl. (7) ablaufen, nimmt die Ionisationsausbeute-Kurve



einen von Abbildung 4 abweichenden Verlauf [41]. Wenn man einen nach Gleichung (7) ablaufenden Mechanismus vermutet, so hat man nach dem Ion B^- zu suchen; der Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion ist aber klein.

Für M_2 -Teilchen, wenn diese in sehr geringen Intensitäten auftreten, empfiehlt sich zu prüfen, ob das Signal im Massenspektrum nicht auf einen Effekt zweiter Ordnung zurückzuführen ist, beispielsweise auf Ladungsaustausch-Reaktionen [47] gemäß Gl. (8), die

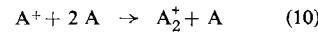


sich im Analysator abspielen, wobei X ein Restgasmolekül bezeichnet. Derartige Reaktionen führen (siehe Gl. (6)) zu einer effektiven Masse 2 m_i , die sich von M^+ nicht unterscheidet, es sei denn durch die Isotopenverteilung. Reaktionen nach Gl. (8) vermeidet man, wenn man mit Elektronenenergien arbeitet, die zur zweiten Ionisierung von M nicht ausreichen.

Andere Reaktionen, die man berücksichtigen muß, sind Ionisierungen durch angeregte metastabile Atome A^* [47, 48], gemäß Gleichung (9), wobei A^* durch Elektronenstoß entsteht. Wiederum findet man eine andere Ausbeutekurve, da hier ein Resonanzprozeß $\text{A} + e \rightarrow \text{A}^* + e$ vorliegt.



Auch Ionenanlagerungen [49] nach Gleichung (10) müssen erwähnt werden, obgleich die Gasdichte in der



[46] J. D. Morrison, H. Hurzeler, M. G. Inghram u. H. E. Stanton, J. chem. Physics 33, 821 (1960); F. H. Dorman, J. D. Morrison u. A. J. C. Nicholson, ibid. 32, 378 (1960); F. A. Elder, D. Villarejo u. M. G. Inghram, ibid. 43, 758 (1965).

[47] M. Ackerman, J. Drowart, R. Goldfinger u. M. Jeunehomme, Third International Congress on Ionization Phenomena in Gases. Venice, 1957. Societa Italiana di Fisica, Roma.

[48] J. A. Hornbeck u. J. P. Molnar, Physic. Rev. 84, 621 (1951); M. Pahl, Z. Naturforsch. 18a, 1276 (1963); Ergebni. exakt. Naturwiss. 34, 182 (1962); P. M. Becker u. F. W. Lampe, J. chem. Physics 42, 3857 (1965).

[49] R. A. Johnson, B. T. McClure u. R. B. Holt, Physic. Rev. 80, 376 (1950); A. V. Phelps u. S. C. Brown, ibid. 86, 102 (1952).

Ionenquelle im allgemeinen für Dreierstöße zu gering ist. Zudem sind (siehe Gl. 11) Reaktionen zwischen Atomionen und Molekülen oder Atomen und Molekül-Ionen denkbar [50].



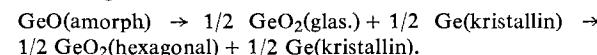
In diesem letztgenannten Fall sollte die Ionisationsausbeute-Kurve für AB^+ der für A^+ oder B^+ parallel gehen und weiterhin eine Funktion der an der Ionenquelle liegenden Spannungen sein. Falls A oder B_2 permanente Gase sind, empfiehlt es sich, ihre Drucke zu variieren.

Um die neutralen Vorläufer der beobachteten Ionen zu identifizieren, ist es mitunter nötig, das chemische und thermodynamische Verhalten des zu untersuchenden Systems zu kennen. Dazu gehören Studien über die Temperaturabhängigkeit, den kristallinen Zustand, die chemische Zusammensetzung sowie über Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsverhältnisse. Dazu einige Beispiele:

Das Intensitätsverhältnis der Ionen C^+ und C_3^+ variiert zwischen 1820 und 2700 °K [51] von 2,3 bis 8,0; bei 2400 °K lautet dieses Verhältnis 6 für die Verdampfung aus einer Knudsen-Zelle, aber nur 1,5 für die Verdampfung eines polykristallinen Kohlenstoff-Fadens [27, 52]. C^+ und C_3^+ haben also verschiedene neutrale Vorläufer, ganz offensichtlich C bzw. C_3 .

Die Intensitäten der Ionen LiJ^+ und Li_2J^+ , die aus dem mit kristallinem LiJ im Gleichgewicht stehenden Dampf gebildet werden, ändern sich mit der Temperatur, jedoch bleibt das Intensitätsverhältnis konstant [53]. Oberhalb des Schmelzpunktes beobachtet man aber für Li_2J^+ eine doppelt so große Temperaturabhängigkeit der Ionenintensität als für LiJ^+ ; dies zeigt, daß Li_2J^+ aus einem Dimeren desjenigen neutralen Moleküls gebildet werden muss, aus dem LiJ^+ entsteht. Da die Änderung für LiJ^+ der Schmelzwärme des festen LiJ entspricht, werden LiJ^+ und Li_2J^+ also aus den neutralen Vorläufern LiJ bzw. Li_2J_2 gebildet (siehe auch [45, 54, 55]).

Die Intensitäten I der Ionen $Ge_2O_2^+$ und $Ge_3O_3^+$ ändern sich proportional zu $I^2(GeO^+)$ bzw. $I^3(GeO^+)$, für den Fall, daß es in der kondensierten Phase GeO(amorph) zur Disproportionierung kommt:



Die Intensitäts(Partialdruck-)Änderung des Ions GeO^+ liefert thermodynamische Daten für das amorphe GeO und das glasartige GeO_2 , bezogen auf Daten des hexagonalen GeO_2 und in Übereinstimmung mit Literaturdaten. Wie man

[50] F. J. Norton, Nat. Bur. Standards (USA), Circular No 522, 201 (1953); D. P. Stevenson u. D. O. Schissler, J. chem. Physics 23, 1353 (1955); 29, 282 (1958); C. F. Giese u. W. B. Maier II, ibid. 39, 197, 739 (1963); C. F. Giese in: Advances in Mass Spectrometry. Vol. 3. The Institute of Petroleum – London, Elsevier, Amsterdam 1966; H. v. Koch u. L. Friedman: J. chem. Physics 38, 1115 (1963); F. H. Field u. J. L. Franklin in: Advances in Mass Spectrometry, Vol. 2, S. 484 (1963); J. B. Homer, R. S. Lehrle, J. C. Robb, M. Takahasi u. D. W. Thomas, ibid., S. 503; D. P. Stevenson in C. A. McDowell: Mass Spectrometry. McGraw Hill Book Co., New York 1963.

[51] J. Drowart, R. P. Burns, G. DeMaria u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 31, 1131 (1959).

[52] W. A. Chupka u. M. G. Inghram, Mém. Soc. roy. Sci. Liege, 4e Serie, 15, 373 (1954).

[53] L. Friedman, J. chem. Physics 23, 477 (1955).

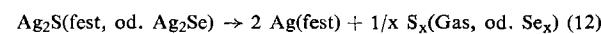
[54] L. N. Gorokhov, Doklady Akad. Nauk SSSR 142, 113 (1962); P. A. Aksitihin, L. N. Gorokhov u. L. N. Sidorov, Vestnik Moskovskogo Univ., Ser. Math., Mechan., Astronom., Fiz. Chim. No. 6, 194 (1959).

[55] J. Berkowitz, H. A. Tasman u. W. A. Chupka, J. chem. Physics 36, 2170 (1962).

erwartet hat, folgt daraus, daß GeO^+ , $Ge_2O_2^+$ und $Ge_3O_3^+$ aus GeO bzw. Ge_2O_2 bzw. Ge_3O_3 gebildet werden [56].

Die Intensitätsverhältnisse der Ionen S_6^+ , S_7^+ und S_8^+ unterscheiden sich für rhombischen, amorphen und Engelschen Schwefel erheblich; für die einzelnen Ionensorten sind also ganz offensichtlich verschiedene Vorläufer zuständig [57].

Massenspektrometrische Untersuchungen vielatomiger Schwefel- und Selenmoleküle wurden mit Hilfe elektrochemischer Knudsen-Zellen ausgeführt [26b]. Dazu dienten die galvanischen Zellen $Pt, Ag/AgJ/Ag_2S$ (oder Ag_2Se), Pt , in denen bei Polarisation folgende Reaktionen ablaufen:



Da Ag_2S (und Ag_2Se) einen engen Homogenitätsbereich hat, läßt sich zeigen, daß die chemischen Potentiale μ des gebundenen Schwefels (Selens) und Silbers mit der Gibbsschen Freien Bildungsenergie und den chemischen Potentialen für den Standardzustand in guter Näherung nach Gl. (13) verknüpft sind:

$$\mu_S - \mu_S^0 = \Delta G(Ag_2S) - 2(\mu_{Ag} - \mu_{Ag}^0) \quad (13)$$

Der Druck p_{S_x} einer Schwefelspezies S_x , im Gleichgewicht mit einer bestimmten Zusammensetzung, ist mit dem Druck $p_{S_x}^0$, im Gleichgewicht mit reinem Schwefel, durch Gl. (14) verbunden.

$$p_{S_x} = p_{S_x}^0 \exp. x(\mu_S - \mu_S^0)/RT \quad (14)$$

Wenn man auf den Dampfdruck p_{S_x} im Gleichgewicht über Ag/Ag_2S bezieht, gilt:

$$p_{S_x} = p_{S_x}^0 \exp. 2xEF/RT \quad (15)$$

(R = Gaskonstante; E = EMK der Zelle; F = Faraday-Konstante, T = absol. Temperatur.)

Mit Gl. (20) folgt die massenspektrometrisch bestimmte Ionenintensität gemäß Gl. (16). Die Messung von $I^+(S_x)$ in Abhängigkeit von E bei konstanter Temperatur erlaubt damit die Bestimmung von x.

$$I^+(S_x) \cdot T \approx \exp. 2xEF/RT \quad (16)$$

Zwischen 200 und 400 °C und über weite Bereiche von E mißt man nebeneinander $x = 2,6,7$ und 8; die Ionen S_2^+ , S_6^+ , S_7^+ und S_8^+ sind daher als Mutterionen anzusehen. Bei kleinen E-Werten fand man $x = 3,4$ und 5; S_3^+ , S_4^+ und S_5^+ sind hierbei Mutterionen, bei höheren E-Werten aber Fragmentionen.

Das Mengenverhältnis AlO^+/Al_2O^+ ändert sich von ca. 0,5 für die Dampfphase über Al_2O_3 bis < 0,001 für die Dampfphase über $Al + Al_2O_3$. Man darf daraus schließen, daß die Ionen AlO^+ und Al_2O^+ durch Ionisation verschiedener Partikeln, AlO und Al_2O , zu standekommen [58, 58a].

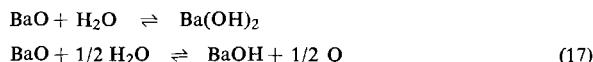
[56] J. Drowart, F. Degrèvre, G. Verhaegen u. R. Colin, Trans. Faraday Soc. 61, 1072 (1965).

[57] J. Berkowitz u. J. R. Marquart, J. chem. Physics 39, 275 (1963); J. Berkowitz u. W. A. Chupka, ibid. 40, 287 (1964).

[58] J. Drowart, G. DeMaria, R. P. Burns u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 32, 1366 (1960); R. F. Porter, P. O. Schissel u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 23, 339 (1955).

[58a] R. P. Burns, J. chem. Physics 44, 3307 (1966).

Im System BaO/H₂O konnte das Ion BaOH⁺ beobachtet werden^[59]. Die Ionenintensität I(BaOH⁺) ist bei hohen H₂O-Drucken der Ionenintensität I(H₂O⁺) proportional, bei niederen H₂O-Drucken proportional zu I²(H₂O⁺), entsprechend den Gasgleichgewichten (17). BaOH⁺ entsteht somit durch Ionenstoß aus den



Partikeln BaOH und Ba(OH)₂. Der Beitrag jeder einzelnen Molekularart zu den wichtigsten Ionen wäre durch die Untersuchung von Gleichgewichten, an denen BaO, BaOH, Ba(OH)₂, H₂O, H₂ und O₂ beteiligt sind, zu prüfen.

Im System NaF-ZrF₄^[60] (und analog für LiF-BeF₂^[61]) zerfällt die ternäre Verbindung beim Elektronenstoß hauptsächlich in Na⁺, ZrF₃⁺ sowie andere Bruchstücke. Eine Identifizierung gelang, indem man die Massenspektren der reinen Komponenten NaF und ZrF₄ sowie deren Gemische verschiedener Aktivität verglich.

4. Zur Dampfdruck-Bestimmung

Die Dichte (Fluß/Geschwindigkeit) eines Molekularstrahls, der von einer Knudsen-Zelle mit der Öffnungsfläche s^[el] ausströmt und einen Elektronenstrahl im rechten Winkel und im Abstand L kreuzt, ist durch Gleichung (18) gegeben:

$$n_s = 2 n_c s / 3\pi^2 L^2 \quad (18)$$

(n_c ist die Anzahl der Moleküle pro cm³ in der Zelle).

Für die durch Elektronenstoß gebildeten Ionen ergibt sich die Intensität I⁺, wie sie am *Kollektor* gemessen wird, gemäß Gleichung (19)

$$I^+ = n_s i^{-1} \sigma_i \gamma_i \gamma \quad (19)$$

I⁻ ist die Intensität der ionisierenden Elektronen, i deren effektive Weglänge; σ_i ist der Ionisierungsquerschnitt für einen bestimmten Prozeß und für Elektronen einer bestimmten Energie; γ_i ist die Transmission des Massenspektrometers, d.h. das Mengenverhältnis der gebildeten zu den nach der Massenanalyse auf dem Kollektor nachgewiesenen Ionen. – Die Transmission γ_i kann eine Funktion der Ionenmasse sein; in vielen Fällen darf diese Abhängigkeit aber als vernachlässigbar klein angenommen werden^[29], oder sie wird durch Korrekturen berücksichtigt. – γ_i ist der Ausbeutefaktor für das Ion i, wenn man einen Sekundärelektronen-Vervielfacher verwendet; für einen einfachen Kollektor ist γ_i = 1.

Unter Einführung des Gasgesetzes p = n·kT in Gl. (18) und (19) erhält man

$$I^+ \cdot T = p_i A \sigma_i \gamma_i = p_i S_i \quad (20)$$

[59] F. E. Stafford u. J. Berkowitz, J. chem. Physics 40, 1963 (1964); R. Newbury, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, 1964; Univ. Calif. Rad. Laboratory Rep. 12225 T.

[60] L. N. Sidorov u. P. A. Akishin, Ž. fiz. Chim. 151, 581 (1963).

[61] A. Büchler u. J. L. Stauffer, Thermodynamics, Vol. 1. Internat. Atomic Energy Agency, Vienna 1966, S. 271.

[e] Es wird hier angenommen, daß die Öffnungsfläche s von messerförmig zulaufenden Kanten gebildet wird, oder daß für deren Breite Korrekturen berücksichtigt worden sind [22].

(In Gleichung (20) ist S_i die Empfindlichkeit, und A umfaßt alle Apparategrößen, die als unabhängig von Masse und Art der Teilchen angenommen werden dürfen).

Die Empfindlichkeit S_i kann bestimmt werden, wenn man die Hertz-Knudsen-Gleichung^[21] für den Gewichtsverlust (G_i) durch Effusion der Spezies der Molekülmasse m_i gemäß Gleichung (21) bestimmt (t = Zeit).

$$p_i = G_i (2\pi k T / m_i)^{1/2} / st \quad (21)$$

Mit Gleichung (12) erhält man dann

$$S_i = 44,33 M_i^{1/2} (s/G_i) \sum I_i T^{1/2} \Delta t \quad (22)$$

In Gleichung (22) wird M_i als Molekulargewicht in atomaren Masseneinheiten der Molekülart i angegeben; S_i erhält man in der Einheit: Ionenintensität × °K/atm.

Die Empfindlichkeit bestimmt man in der Regel durch Verdampfen einer abgewogenen Probe im Massenspektrometer und durch Messen der während der Zeit ΣΔt auftretenden Ionenintensitäten und Temperaturen. Die Druckbestimmung nach dieser Methode entspricht der klassischen Knudsen-Methode dann, wenn nur eine Spezies vorliegt oder stark dominiert, oder wenn sich die kondensierte Phase kongruent zersetzt.

In Fällen, in denen mehrere Teilchenarten in vergleichbaren Mengen vorhanden sind, lassen sich die Gleichungen (20), (21) und (22) für alle wichtigen Teilchenarten anschreiben. In diesem Fall allerdings muß man die relativen Ionisierungsquerschnitte und die Verstärker-Empfindlichkeiten für die einzelnen Ionen kennen. Das gleiche gilt, wenn man die Empfindlichkeit des Massenspektrometers durch Verdampfen einer festgelegten Menge einer anderen Substanz (z.B. Silber) mit Hilfe von Gleichung (22) bestimmt. Die anderen Drucke werden dann nach Beziehung (23) berechnet.

$$p_i = p_{Ag} \frac{I_i^+ T_i \sigma_{Ag} \gamma_{Ag}}{I_{Ag} T_{Ag} \sigma_{Ag} \gamma_{Ag}} \quad (23)$$

Selbstverständlich kann man die Empfindlichkeitseichung auch anhand druckabhängiger Gleichgewichte, die auf anderem Wege gemessen wurden, durchführen. So hat man beispielsweise das Dissoziationsgleichgewicht O₂ ⇌ 2 O oder Dampfdruckdaten oder Zersetzungsdrucke des Systems (M₂O₃)_{fest} → 2 M_{gas} + 3/2 O₂ verwendet. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Druckangaben für Tripelpunkte, beispielsweise für fest-flüssig-gasförmig bei Silber oder Gold. In elektrochemischen Zellen kann der Druck leicht aus der galvanischen Stromstärke bestimmt werden. In kinetischen Anordnungen ist die Absolutmessung von Flüssen wesentlich komplizierter. Im allgemeinen sollte es jedoch möglich sein, Gleichung (23) anzuwenden, wenn man auf den dem Dampfdruck des zu untersuchenden Elements im Festzustand entsprechenden Fluß bezieht.

Multipliziert man durch Vergleich der mit ihnen registrierten und der mit einem einfachen Kollektor bestimmten Ionenintensitäten. Ein einfacher Kollektor kann in den Ionenstrahl ein- und ausgeführt werden. Des Weiteren gibt es experimentell gefundene Interpolationsregeln^[62].

Ionisierungsquerschnitte σ_{max} für das Maximum der Ionisationsausbeute-Kurve oder entsprechende Verhältniszahlen werden in der Regel für Atome aus den

[62] M. G. Inghram, R. J. Hayden u. D. C. Hess, Nat. Bur. Standards (USA), Circular No. 522, 257 (1953); H. E. Stanton, M. G. Inghram u. W. A. Chupka, Rev. sci. Instruments 27, 109 (1956).

theoretischen Berechnungen von *Otvos* und *Stevenson*^[63, 63a] hergeleitet; für Moleküle nimmt man die von den gleichen Autoren postulierte Additivität atomarer Ionisierungsquerschnitte an. Diese berechneten Ionisierungsquerschnitte^[63, 63a] basieren auf theoretischen Ansätzen von *Bethe*, wonach der Ionisierungsquerschnitt eines Atom-Elektrons der Quantenzahlen n und l ungefähr proportional dem mittleren Radiusquadrat der Elektronenschale ist. Für wasserstoffähnliche Wellenfunktionen folgt so Gleichung (24).

$$r_{n,l}^{-2} = a_0^2 n'^4 (Z - S_{nl})^{-2} - 1 + \frac{3}{2} \left(1 - \left\{ \frac{l(l+1-1/l)}{n'^2} \right\} \right) \quad (24)$$

(n' = effektive Quantenzahl; S_{nl} = Abschirmkonstante).

Ionisierungsquerschnitte für kleine Energien E werden in der Regel nach Beziehung (25) unter der Annahme abgeschätzt, daß σ_E vom Auftrittspotential (AP) an proportional mit der Überschusenergie zunimmt.

$$\sigma_E = \sigma_{\max} (E - AP) / (E_{\max} - AP) \quad (25)$$

Falls bei komplizierten Molekülen infolge Fragmentierung E_{max} nicht unmittelbar gemessen werden kann, macht man in der Regel die zusätzliche Annahme, daß entweder (E_{max} - AP) in erster Näherung konstant ist, oder daß der Ionisierungsquerschnitt sein Maximum für ein konstantes Vielfaches des Auftrittspotentials erreicht (E_{max} = nAP). Für diese letzte Annahme geht Gleichung (25) in Gleichung (25') über:

$$\sigma_E = \sigma_{\max} (E - AP) / (n - 1) AP \quad (25')$$

Eine alternative klassische Behandlung stammt von *Gryzinski*^[64]. Der Ionisierungsquerschnitt für ein einzelnes Elektron der j-ten, N_j Elektronen enthaltenden Elektronenschale ist danach mit Gleichung (26) gegeben.

$$\sigma_j = 6,56 \cdot 10^{-14} (N_j / U_j^2) g(x) \quad (26)$$

$$g(x) = X^{-1} [(X-1)/(X+1)]^{1/2} \{ 1 + \frac{2}{3}(1-1/X) \ln [2,7 + (X-1)^{1/2}] \}$$

(X = E/U_j; E = kinetische Energie des abgetrennten Elektrons; U_j = Ionisierungspotential der j-ten Elektronenschale).

Diese Theorie begründet sowohl die vorstehend erwähnte postulierte Additivität atomarer Ionisationsquerschnitte, da σ_j zu N_j proportional ist, als auch die Abweichungen von der Additivität infolge σ_j = f(U_j²). Weiterhin gibt die Theorie eine unmittelbare Beziehung zwischen Ionisierungsquerschnitt und Stoßenergie. Durch Näherungsmethoden^[63, 65] und aus Experi-

[63] J. W. Otvos u. D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 78, 546 (1956); F. W. Lampe, J. L. Franklin u. F. A. Field, ibid. 79, 6129 (1957); D. P. Stevenson u. D. O. Schissler in M. Haisinski: Actions Chimiques et Biologiques des Radiations. Masson, Paris 1961.

[63a] Anmerkung bei der Korrektur: Soeben erschien die Veröffentlichung von J. B. Mann, J. chem. Physics 46, 1646 (1967), nach welcher die Methode von Otvos und Stevenson [63] verbessert wurde, was zu zufriedenstellenderen Übereinstimmungen mit experimentellen Daten zu führen scheint.

[64] M. Gryzinski, Physic. Rev. 115, 374 (1959); 138, A 305, A 322, A 336 (1965); Proc. intern. Conf. Physic. Electron. Atomic Collisions 3rd, London 1963, S. 226 (1964).

[65] F. E. Stafford, J. chem. Physics 45, 859 (1966).

menten^[43, 66, 67] bestimmte Ionisierungsquerschnitte sind in Tabelle 1 angegeben. Mit Ausnahme der Alkalimetalle findet man im wesentlichen übereinstimmende Werte.

Tabelle 1. Berechnete und experimentell bestimmte Ionisierungsquerschnitte (in Å²) für Atome.

Element	σ [63] [a]	σ _j [65] (60 eV) [b]	σ _{exp} [66]
H	0,33	0,76	0,67 [42]
He	0,23	0,41	0,30 [42]
Li	2,8	3,3	3,1 (50 eV) [67] [b]
Be	2,1	2,9	3,15; 2,50
B	1,7	3,2	1,74
C	1,4	2,8	(2,07 ± 0,05)
N	1,3	2,4	1,4 [42]
O	1,1	3,2	1,6 [42]
F	0,62	2,4	
Ne	0,58	1,7	0,45 [42]
Na	4,8	3,8	4,1 (50 eV) [67]
Mg	5,3	4,0	
Al	5,1	4,9	
Si	4,8	4,9	
P	4,6	4,4	
S	4,3	5,5	4,63
Cl	3,9	4,5	4,15
Ar	3,6	3,7	2,7; 3,4 [42]
K	12,9	5,6	5,9 (50 eV) [67]
Ca	14,0	6,0	5,4 [65]
Sc	12,7	6,9	
Ti	12,2	7,8	13,2 ± 2,6
V	11,9	8,6	
Cr	9,3	10,9	7,8
Mn	10,0	11,8	
Fe	9,3	13,0	9,8 [65]
Co	8,7	12,9	11,4 [65]
Ni	8,1	14,3	9,6 [65]
Cu	6,1	12,9	5,3 [65]
Zn	5,3	7,9	5,03 ± 0,45
Ga	6,0	7,3	
Ge	6,1	5,8	
As	6,2	5,0	
Se	6,1	6,0	7,18
Br	6,0	5,3	
Kr	5,8	4,7	4,8 [42]
Rb	19,4	6,5	6,8 (50 eV) [67]
Sr	21,4	7,0	6,0 [65]
Y	19,8	6,0	
Zr	19,9	8,8	
Nb	19,2	11,6	
Mo	17,5		
Tc	16,0		
Ru	14,7		
Rh	13,5		
Pd	8,4		
Ag	11,6	11,4	10,1 [65]
Cd	7,3		8,54 ± 0,33
In	8,3		
Sn	8,6	7,9	20,9
Sb	8,7		
Te	8,5		10,46
Xe	8,0	6,0	5,0; 7,3 [42]
Cs	24,4	8,4	8,8 (50 eV) [67]
			5,3 (50 eV) [68]
Ba	26,0		8,7 [65]
Au		12,4	11,6
Hg	9,10	9,8	5,4; 6,8 [42]
Tl	10,0		6,0 [65]
Pb	10,4		
U	18,5		16,6 [71]

[a] Die ursprünglichen relativen Werte wurden durch 3 dividiert und in Å² ausgedrückt [66].

[b] „(60 eV)“ und „(50 eV)“ sind die Energien, für welche die σ-Werte berechnet oder gemessen wurden.

[66] R. F. Pottie, J. chem. Physics 44, 916 (1966).

[67] R. H. McFarland u. J. Kinney, Physic. Rev. 137, A 1058 (1965).

[68] H. Heil u. B. Scott, Physic. Rev. 145, 279 (1966).

Für Feststoffe der Zusammensetzung AB, die die Spezies AB und (AB)₂ in die Gasphase abgeben, läßt sich der Quotient der Ionisationsquerschnitte gemäß Gleichung (27) angeben [25, 54, 55], wenn man eine Doppelofen-Anordnung verwendet, welche die thermische Dissoziation von (AB)₂ ermöglicht.

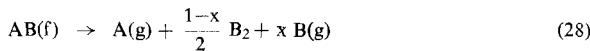
$$\frac{\sigma_{(AB)_2}}{\sigma_{AB}} = \frac{\sqrt{2} \cdot (I'(AB)_2 \sqrt{T'} - I(AB)_2 \sqrt{T})}{(I_{AB} \sqrt{T'} - I'_{AB} \sqrt{T'})} \quad (27)$$

(I und I' bedeuten die bei den Temperaturen T bzw. T' der oberen Zelle gemessenen Intensitäten; die Temperatur der unteren Zelle ist konstant).

Tabelle 2. Experimentell bestimmte Verhältniszahlen für Ionisationsquerschnitte [66].

Moleküle	$\sigma_i(2)/\sigma_i(1)$	Moleküle	$\sigma_i(2)/\sigma_i(1)$
H ₂ /H	1,44	(RbCl) ₂ /RbCl	1,43
N ₂ /N	1,93	(KReO ₄) ₂ /KReO ₄	0,68 [73]
O ₂ /O	1,80	S ₂ /In ₂ S	1,0
S ₂ /S	1,44	NaF/ZrF ₄ /NaZrF ₅	1/1,8/2,5
Se ₂ /Se	1,64 0,59 [72]	Zn/BS ₂ /B ₂ S ₂ /B ₂ S ₃	1/1,5/2,0/2,0
Te ₂ /Te	1,68	Li/Li ₂ O	1,6
(LiCl) ₂ /LiCl	1,15; 0,83	S ₂ /S ₆ /S ₇ /S ₈	1,0/1,4/1,7/1,0 (14 eV) [26b]
(LiBr) ₂ /LiBr	1,42; 1,84	YO/Y	0,68
(LiJ) ₂ /LiJ	1,04	LaO/La	0,60 [74]
(NaF) ₂ /NaF	1,24		
(NaCl) ₂ /NaCl	1,58	UO ₂ /UO	0,82 [75]
(NaJ) ₂ /NaJ	0,86		
(KF) ₂ /KF	1,27	US/U	1,16 [71]
(KCl) ₂ /KCl	1,57	Te ₂ /SiTe	1,4 [76]
(KJ) ₂ /KJ	1,66		

Für stöchiometrisch zusammengesetzte Festkörper AB, die gemäß Reaktion (28) verdampfen,



erhält man aus Beziehung (29) [69] die relativen Ionisationsquerschnitte σ_A/σ_B und σ_A/σ_{B2} , sofern x genügend temperaturabhängig ist (andernfalls muß man

$$\frac{I_A}{I_{B2}} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \frac{I_B \cdot \sigma_A}{I_{B2} \cdot \sigma_B} + 2 \sqrt{\frac{M_A}{M_{B2}}} \frac{\sigma_A}{\sigma_{B2}} \quad (29)$$

die Dissoziation von B₂ in einer Doppelofen-Apparatur forcieren). Ähnliche Beziehungen erhält man für stöchiometrisch anders ablaufende Reaktionen. Aus derartigen Untersuchungen weiß man [25, 55, 69, 70], daß der Ionisationsquerschnitt von Dimeren A₂ oder

[69] R. Colin, Ind. chim. belge 26, 51 (1961); M. Jeunehomme, Dissertation, Universität Brüssel, 1962.

[70] W. L. Fite u. R. T. Braeckman, Physic. Rev. 112, 1141 (1958); 113, 815 (1959); E. W. Rothe, L. L. Marino, R. H. Neynaber u. S. M. T. Trujillo, ibid. 125, 582 (1962); A. C. H. Smith, E. Caplinger, R. H. Neynaber, E. W. Rothe u. S. M. Trujillo, ibid. 127, 1647 (1962).

[71] E. D. Cater, E. G. Rauh u. R. J. Thorn, J. chem. Physics 44, 3106 (1966).

[72] J. Berkowitz u. W. A. Chupka, J. chem. Physics 45, 4289 (1966).

[73] K. Skudlarski, J. Drowart, G. Exsteen u. A. Vander Auwera-Mahieu, Trans. Faraday Soc. 63, 1146 (1967).

[74] D. White, persönliche Mitteilung.

[75] J. Drowart, A. Pattoret u. S. Smoes, Proc. British Ceramic Soc., Vol. 8, im Druck.

[76] G. Exsteen, J. Drowart, A. Vander Auwera-Mahieu u. R. Callaerts, in J. physic. Chem., im Druck.

(AB)₂ etwa das Anderthalbfache der monomeren Partikeln beträgt (vgl. Tab. 2), nicht aber ≈ 2 wie die Additivitätsregel hätte erwarten lassen. Für einfache aus verschiedenartigen Atomen zusammengesetzte Moleküle führt die zuletzt erwähnte Regel zu einer recht guten Näherung. Für komplizierte Moleküle können die nach der Additivitätsregel bestimmten Ionisierungsquerschnitte bis um den Faktor 2 zu hoch ausfallen. Wenngleich diese Ungenauigkeiten für die Berechnung thermodynamischer Daten sehr hoch zu sein scheinen, führen sie – dies sei hervorgehoben – zu Fehlern, die nicht größer sind als die durch andere Parameter entstehenden (siehe folgenden Text).

Bisher wurde angenommen, daß Ionisationsquerschnitte temperaturunabhängig seien. Diese Annahme ist für Atome und möglicherweise für einfache Moleküle mit hohen Schwingungsfrequenzen gerechtfertigt, Fälle also, in denen keine energetisch tiefliegenden angeregten Zustände existieren, nach der Boltzmann-Verteilung also keine nennenswerte Änderung der Besetzung des Schwingungsniveaus zu erwarten ist. In vielatomigen Molekülen mit niedrigen Schwingungsfrequenzen können sich dagegen Übergangswahrscheinlichkeiten und Fragmentierungsmuster mit der Temperatur ändern.

Zur Diskussion der Druck-Meßgenauigkeit lassen sich drei Fälle unterscheiden:

1) Wenn man den Druck einer vorherrschenden Komponente bestimmen will, so entspricht diese Aufgabe – mit entsprechender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit – der eines konventionellen Knudsen-Experiments, das mit einem Massenspektrometer verfolgt wird; nach Gleichung (20) bis (22) ist dabei die Druckberechnung von Ionisationsquerschnitten und Multiplier-Empfindlichkeiten unabhängig und auf 5 bis 20% genau möglich. Vorteile der massenspektrometrischen Methode sind die höhere Meßgeschwindigkeit, die Möglichkeit, in kleiner Menge vorhandene Molekülarten nachzuweisen und dafür gegebenenfalls Korrekturen einzuführen. Störungen wie Kriechen oder Wandern des Bodenkörpers, chemische Reaktionen mit dem Gefäßmaterial, Restgasen oder mit Verunreinigungen, Legierungsbildung, Phasenübergänge oder Dismutationen lassen sich rasch feststellen. Der Übergang einer nicht stöchiometrischen Verbindung zu einer kongruent verdampfenden Zusammensetzung und deren Temperaturabhängigkeit können bestimmt werden.

2) Der Dampfdruck einer Nebenkomponente läßt sich gemäß Gleichung (23) – und oft nur so – berechnen, wobei das Verhältnis der $\sigma \cdot \gamma$ -Werte auf den Faktor 1,5 bis 3 genau geschätzt werden kann, je nach Güte der Daten für vergleichbare Moleküle. Diese Ungenauigkeit mag wohl erheblich erscheinen, man muß aber darauf hinweisen, daß mit anderen Methoden solche Messungen selten möglich sind.

3) Will man die Drücke ungefähr in gleichen Mengen anwesender Komponenten bestimmen, so liegt – je nachdem in wieweit man $\sigma \cdot \gamma$ -Messung unter Variation thermodynamischer Parameter des Dampfes ausführen kann – die Genauigkeit irgendwo zwischen den unter 1) und 2) gemachten Angaben.

5. Berechnung thermochemischer und kinetischer Größen

Wenn man die einzelnen Molekülarten und ihre relativen Konzentrationen bestimmt hat, interessiert eine Bestimmung ihrer Freien Energien, ihrer Enthalpien und ihrer Entropien; desgleichen interessieren die Re-

aktionsordnungen und die Aktivierungsenergien, um auf die Reaktionsmechanismen schließen zu können. Die Enthalpien werden nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung oder der van't Hoff'schen Reaktionsisochoren (30) (Anwendung des 2. Hauptsatzes) ermittelt.

$$\Delta H_T^\circ = -R \cdot d \ln K_p / d(1/T) \quad (30)$$

($K_p = \pi P_i^{n_i}$ Gleichgewichtskonstante der Reaktion; n_i stöchiometrische Koeffizienten; R Gaskonstante.)

Die analog gebaute Arrheniussche Gleichung (mit k = Geschwindigkeitskonstante) wird in kinetischen Betrachtungen verwendet. Der Vorzug der Gleichung (30) ist, daß man lediglich Temperaturen und zugehörige Gleichgewichtskonstanten kennen muß. Dabei wird ΔH_T° für den fraglichen Temperaturbereich in erster Näherung als konstant, oder als nach der üblichen Temperaturabhängigkeit berechenbar angenommen. Für die massenspektrometrischen Messungen folgt aus Gleichung (20) und Gleichung (30) die Beziehung (31), vorausgesetzt, die Ionisationsquerschnitte σ_i sind temperaturunabhängig.

$$\Delta H_T^\circ = -R \cdot d \ln \pi (I_i^+ T)^{n_i} / d(1/T) \quad (31)$$

Eine andere Methode zur Bestimmung von ΔH_T° bietet die Gibbs-Helmholzsche Gleichung (32), wenn man den Absolutwert von K_p kennt (Anwendung des 3. Hauptsatzes).

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta G_T^\circ + T \cdot \Delta S_T^\circ \\ \Delta H_0^\circ &= \Delta G_0^\circ + T \Delta S_T^\circ - \Delta (H_T^\circ - H_0^\circ) \\ &= \Delta G_0^\circ - T \cdot \Delta \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

($\Delta G_T^\circ = RT \ln K_p$; das hochgestellte „o“ gibt an, daß auf den Standardzustand bezogen wurde, die Indices „T“ und „0“ beziehen sich auf die absolute Temperatur).

Entropien und Freie-Energie-Funktionen ($G_T^\circ - H_0^\circ$)/T werden aus den spezifischen Wärmen oder für Gasmoleküle aus den weiter unten diskutierten molekularen Parametern mit Hilfe der statistischen Mechanik berechnet [77]. Fehlen alle thermodynamischen Daten oder Molekülparameter, so kann man dennoch für feste Phasen spezifische Wärmen und Standard-Entropien abschätzen [77]; für gasförmige Moleküle kann man interatomare Abstände aus den kristall-chemischen Atomradien herleiten [78]. Schwingungsfrequenzen lassen sich aus dem Vergleich mit isoelektronischen Molekülen oder Molekülen, die die gleiche Gruppe enthalten, herleiten [79].

[77] K. K. Kelley, U.S. Dep. Interior, Bur. Mines, Bull. No. 584 (1960); O. Kubaschewski u. E. Ll. Evans: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, London 1958; G. N. Lewis, M. Randall, K. S. Pitzer u. L. Brewer: Thermodynamics. McGraw Hill, New York 1961.

[78] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.

[79] G. Herzberg: I. Spectra of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand, Princeton, N.J., 1950; II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, ibid. 1945; III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, ibid. 1966.

Korrelationen zwischen Schwingungsfrequenzen, interatomaren Abständen und Dissoziationsenergien sind aufgestellt worden [79, 80]. Die vermutlichen Strukturen drei- oder mehratomiger Moleküle lassen sich durch Vergleich mit bekannten ähnlichen Molekülen oder durch Regeln, die eine Beziehung zwischen Anzahl der Valenzelektronen und Struktur schaffen [81], angeben. Für zweiatomige Moleküle mit wenigen Valenzelektronen läßt sich der elektronische Grundzustand voraussagen und die Lage der tieferen Anregungszustände abschätzen [79]. Für Moleküle, deren Atome eine hohe Valenzelektronenzahl haben – insbesondere Übergangsmetallatome – sind Angaben nur mit quantenmechanischen Methoden möglich [82]. Für vielatomige Moleküle, für die experimentelle Daten weithin fehlen, wurden ebenfalls Näherungsmethoden empfohlen [83, 84].

Stehen exakte spektroskopische oder kalorimetrische Daten zur Verfügung, so betragen die Genauigkeiten der Freien-Energie-Funktion $\pm 0,1$ bis $\pm 0,5$ cal/grad für die Gasphase und $\pm 0,5$ bis $\pm 1,0$ cal/grad für kondensierte Phasen; gehen abgeschätzte Größen in die Rechnung ein, so sinken die Genauigkeiten auf ± 2 bis ± 3 cal/grad. Es sei betont, daß oft die abgeschätzten Freie-Energie-Funktionen hinsichtlich des Temperaturverlaufs genauer als hinsichtlich der Absolutwerte sind.

Der relative Fehler der Enthalpie-Berechnung nach dem 3. Hauptsatz läßt sich mit Gleichung (33) wiedergeben, sofern die Fehler der einzelnen Meßgrößen unabhängig voneinander sind:

$$\delta \Delta H / \Delta H = [(RT \delta \ln K_p / \Delta H)^2 + (T \delta \Delta S / \Delta H)^2 + (\delta T / T)^2]^{1/2}$$

oder

$$\delta \Delta H / \Delta H = \{[\delta(\Delta S - R \ln K_p) / (\Delta S - R \ln K_p)]^2 + (\delta T / T)^2\}^{1/2} \quad (33)$$

(das Symbol δ bezeichnet zufällige Fehler und eventuelle systematische, die hier wie zufällige behandelt werden sollen). Unter Anwendung des 2. Hauptsatzes ergibt sich der relative Fehler in der Enthalpiebestimmung nach Gleichung (34).

$$\delta \Delta H / \Delta H = [(\delta \Delta \ln K_p / \Delta \ln K_p)^2 + (\delta T_1 / T_1)^2 + (\delta T_2 / T_2)^2 + (\delta \Delta T / \Delta T)^2]^{1/2} \quad (34)$$

Bei großem ΔH läßt sich gewöhnlich nur ein kleiner Temperaturbereich ΔT meßtechnisch erfassen; der Hauptfehleranteil – in der Größenordnung $\sqrt{1/2} \cdot \delta T / \Delta T$ – wird durch den letzten Term der Gleichung (34) verursacht. Der in Gleichung (33) auftretende relative Fehler $\delta T / T$ ist viel kleiner. Bei kleinen ΔH -Werten nimmt der Einfluß von Fehlern im Temperaturlglied ab, falls sich $\Delta \ln K_p$ genügend genau bestimmen läßt; mit Hilfe des 2. Hauptsatzes sind dann sehr genaue Messungen möglich. Durch Einsetzen von ΔH_T° erhält man dann nach Gleichung (32) Entropiewerte. In Berechnungen nach dem 3. Hauptsatz liefern die beiden stets vorhandenen ersten Terme in Gleichung (33) einen absoluten, nicht aber einen relativen Fehler, sind also bei kleinen ΔH -Werten von größerem Einfluß. Kleine ΔH -Werte kommen jedoch in der Regel als Differenzen hoher

[80] E. Clementi, Ann. Chimica 50, 548 (1960); G. R. Somayolu, J. chem. Physics 33, 1541 (1960); D. R. Herschbach u. V. W. Laurie, ibid. 35, 458 (1961).

[81] A. D. Walsh, J. chem. Soc. (London) 1953, 2266.

[82] O. Sinanoglu u. D. F. Tuan, Annu. Rev. physic. Chem. 15, 251 (1964); K. D. Carlson u. C. Moser, J. physic. Chem. 67, 2644 (1963); K. D. Carlson u. R. K. Nesbet, J. chem. Physics 41, 1051 (1964); K. D. Carlson, E. Ludena u. C. Moser, ibid. 43, 2408 (1965).

[83] J. W. Linnett: The Electronic Structure of Molecules. Methuen, London 1964.

[84] L. Brewer u. G. Rosenblatt, Chem. Reviews 61, 257 (1961).

Bindungsenergien zustande; daher sollten Ungenauigkeiten eher damit statt mit den kleinen ΔH -Werten selbst verglichen werden.

Wenn gute Freie-Energie-Funktionen zur Verfügung stehen, sind bei Berechnungen nach dem 3. Hauptsatz relative Fehler von ca. 1 % (Temperaturlglied) plus absolute Fehler von ca. 1 bis 5 % zu erwarten. Ein Vorteil bei der Berechnung nach dem 3. Hauptsatz ist, daß alle ΔH -Werte auf eine einzige Temperatur, meist 0 oder 298 °K, bezogen sind. So kommt man am ehesten zu konsistenten Ergebnissen, auch für verschiedene Meßserien und für Angaben aus verschiedenen Laboratorien. Nur unter Heranziehen des 3. Hauptsatzes kann ferner noch gerechnet werden, wenn eine Molekülart nur in einem engen Temperaturbereich untersucht werden kann – ein häufiger Fall in der Massenspektrometrie. Bei Rechnungen nach dem 2. Hauptsatz beträgt der relative Fehler 2 bis 5 %, falls man über einen breiten Temperatur- und Druckbereich messen kann, andernfalls wächst die Ungenauigkeit drastisch.

Die Frage, ob man den 2. oder den 3. Hauptsatz anwenden soll, ist oft gestellt worden. Zweifellos soll man beide anwenden. Welches Gewicht man den nach der einen und den nach der anderen Methode erhaltenen Werten zuschreibt, muß sich aus einer Diskussion ergeben, ähnlich wie im vorstehenden Text skizziert wurde.

6. Ergebnisse (vgl. auch^[17,18])

Erstes Ergebnis massenspektroskopischer Untersuchungen bei hoher Temperatur war die Bestimmung der Verdampfungswärme des einatomigen Kohlenstoffs^[1,2]. Dabei machte man die aufsehenerregende Beobachtung, daß um 2500 °K C₃, C und C₂ in der angeführten Reihenfolge Hauptkomponenten des Dampfes sind; C₄ und C₅ sind in erheblich geringerer Menge vertreten. Auch bei anderen Elementen der 4. Gruppe hat man in der Gasphase mehratomige Partikeln gefunden. Somit sind insgesamt mehratomige Partikeln für Elemente der 4., 5. und 6. Gruppe bekannt; desgleichen wurden Verdampfungswärmen und Dissoziationsenergien bestimmt^[f] (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3. Dissoziationsenergien gleichatomiger Moleküle (in kcal/mol).

	Element									
	C [51]	Si [3]	Ge [3]	Sn [3]	S [26b, 57]	Se [72]	P [85, 86]	As [86]	Sb [85, 86]	Bi [87]
M ₃	320,8 ± 25	173 ± 10	153 ± 10	120 ± 10	164 ± 2,0	124 (850 °K)	—	—	—	88 ± 4
M ₄	439,5 ± 6	275 ± 10	240 ± 10	220 ± 10	230 ± 2,5	—	286,0 ± 2,0	251 ± 3	202 ± 3	142 ± 4
M ₅	610 ± 6	—	—	—	300 ± 3,2	229 (500 °K)	—	—	—	—
M ₆	—	—	—	—	371 ± 3,7	286 (475 °K)	—	—	—	—
M ₇	—	—	—	—	434 ± 4,2	336 (500 °K)	—	—	—	—
M ₈	—	—	—	—	501 ± 4,6	386 (500 °K)	—	—	—	—

Ferner hat diese Methode zur Untersuchung bisher wenig bekannter oder gar unbekannter zweiatomiger Moleküle von Metallen und von intermetallischen Verbindungen geführt (siehe Tab. 4 und 5). Ihre Dissoziationsenergien liegen zwischen 30 und 60 kcal/mol; trotzdem sind sie stets in nur kleiner Konzentration vorhanden. Zum Verständnis sei der Verdampfungsprozeß eines Elementes betrachtet^[92]:

[85] D. R. Stull u. G. C. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, Advanc. Chem. Series No. 18, 1956.

[86] P. Goldfinger in R. K. Willardson u. H. L. Goering: Compound Semiconductors, Vol. 1. Reinhold, New York 1962, S. 483.

[87] J. Drowart, A. Drowart u. L. Rovner, unveröffentlicht.

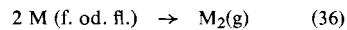
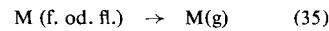


Tabelle 4. Dissoziationsenergien zweiatomiger gleichatomiger Moleküle (in kcal/mol) [88, 89].

Molekül	D ₀ ⁰	Molekül	D ₀ ⁰
Li ₂	25,0 ± 1,2	B ₂	65,5 ± 5,5
Na ₂	17,3 ± 0,7	Al ₂	46 ± 5
K ₂	11,8 ± 1,2	Ga ₂	32 ± 5
Rb ₂	10,8 ± 1,2	In ₂	19,5 ± 2,5
Cs ₂	10,4 ± 1,0	Tl ₂	(14)
Be ₂	(14)	C ₂	142,3 ± 3,4
Mg ₂	(7)	Si ₂	74 ± 5
Ca ₂	(5)	Ge ₂	64 ± 5
Sc ₂	38,0 ± 5	Sn ₂	45,8 ± 4
Y ₂	37,3 ± 5	Pb ₂	23 ± 5
La ₂	57,6 ± 5	N ₂	225,1 ± 0,5
Tl ₂	< 58	P ₂	116,0
Cr ₂	36 ± 7 [90, 91]	As ₂	90,8
Mn ₂	18	Sb ₂	70,6 ± 1,5
Co ₂	39 ± 6	Bi ₂	47,0 ± 2,0 [87]
Ni ₂	54,5 ± 5	O ₂	117,96 ± 0,04
Pd ₂	< 33	S ₂	101,0 ± 1,0
Cu ₂	45,5 ± 2,2	Se ₂	72,94 ± 0,05
Ag ₂	37,6 ± 2,2	Te ₂	55 ± 2
Au ₂	51,5 ± 2,2	F ₂	36,8
Zn ₂	(6)	Cl ₂	57,4
Cd ₂	2,1 ± 0,5	Br ₂	45,5
Hg ₂	1,4 ± 0,07	J ₂	35,6

Tabelle 5. Dissoziationsenergien gasförmiger zweiatomiger Moleküle intermetallischer Verbindungen (in kcal/mol) [88].

Molekül	D ₀ ⁰	Molekül	D ₀ ⁰
NaK	14,3 ± 0,7	AgSn	31,6 ± 5
NaRb	13,1 ± 1,5	AuSi	81
KHg	1,08 ± 0,05	AuSn	57,5 ± 4
CsHg	1,10 ± 0,05	AuPb	30
CuAg	40,7 ± 2,2	AuCr	50,4 ± 3,5
CuAu	54,5 ± 2,2	AuPd	33,3 ± 5
AgAu	47,6 ± 2,2	CdIn	32
AuBe	73	ZnIn	7,7
AuMg	61	HgTl	0,7
AuCa	57	BSi	68 ± 6
AuSr	88	InSb	35,4 ± 2,5
AuBa	66	YLa	47,3 ± 5
AuAl	70	GeSi	71 ± 5
AuGa	46	GeNi	66,4 ± 4 [91]
CuSn	41,4 ± 4	PbBi	31 ± 5

[88] J. Drowart in J. Stringer u. P. S. Rudman: Phase Stability in Metals and Alloys. McGraw Hill, im Druck.

[89] D. D. Wagman, W. H. Evans, I. Halow, V. B. Parker, S. M. Bailey u. R. H. Schumann, Nat. Bur. Standards, Washington D.C., Technical Note 270-1, 1965.

[90] S. Smoes, Dissertation, Universität Brüssel, in Vorbereitung.

[91] A. Kant, J. chem. Physics 41, 1872 (1964); 44, 2450 (1966); A. Kant u. B. Strauss, ibid. 41, 3806 (1964).

[f] Kürzlich konnte ein S₁₂-Molekül identifiziert werden; thermodynamische Daten sind bisher aber nicht bekannt. — M. Schmidt u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966) sowie I. Buchler, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 964, 965 (1966).

[92a] G. Verhaegen, F. E. Stafford, P. Goldfinger u. M. Ackerman, Trans. Faraday Soc. 58, 1926 (1962).

Für die Änderung der Freien Energien gilt:

$$\begin{aligned}\Delta G_{T,1} &= -RT\ln p(M) = \Delta H_{T,1} - T \cdot \Delta S_{T,1} \\ \Delta G_{T,2} &= -RT\ln p(M_2) = \Delta H_{T,2} - T \cdot \Delta S_{T,2}\end{aligned}\quad (37)$$

und

$$\begin{aligned}\Delta G_{T,1} - \Delta G_{T,2} &= -RT \cdot \ln [p(M)/p(M_2)] = \\ (\Delta H_{T,1} - \Delta H_{T,2}) - T \cdot \Delta S_{T,1-2} &= D_T(M_2) - \Delta H_{T,1} - T \cdot \Delta S_{T,1-2}\end{aligned}\quad (38)$$

(die Indices „1“ und „2“ beziehen sich auf ein- bzw. zweiatomige Partikeln; $D_T(M_2)$ ist die Dissoziationsenergie für M_2).

Gleichung (38) beschreibt die druckunabhängige Reaktion (39), in der allein die Temperatur die Partialdrücke festlegt. Anders verhält es sich bei der üblicheren homogenen Reaktion (40), für die bei gegebener



Temperatur die Partialdrücke nur bei vorgegebenem Gesamtdruck festliegen.



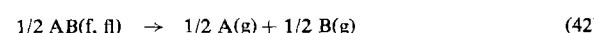
Für die Reaktionen (35) und (36) und die zugehörigen Gleichungen (37) und (38) sind zwei Bemerkungen zu machen:

- a) ΔS ist klein und negativ; für zweiatomige Moleküle ca. -10 cal/grad (im Bereich von 1000 bis $2000 \text{ }^\circ\text{K}$).
- b) Der Enthalpieterm kann positiv oder negativ sein. Im ersten Fall gilt $p(M_2) > p(M_1)$, was für „klassische“ Moleküle der Elemente der rechten Hälfte des Periodensystems bei „tiefen“ Temperatur zutrifft. Im anderen Fall gilt $p(M_2) < p(M_1)$; jedoch steigt $p(M_2)/p(M_1)$ mit steigender Temperatur. Moleküle, für die diese Bezeichnung zutrifft, seien hier als „Hochtemperatur-Moleküle“ bezeichnet [92b].

Gleichung (38) kann in der Form (41) auch zur Definition „hoher“ Temperaturen dienen [92c]:

$$T = (\Delta H_{T,1} - \Delta H_{T,2}) / \{ \Delta S_{T,1-2} - R \cdot \ln [p(M_1)/p(M_2)] \} \quad (41)$$

Die Definition (41) hängt dabei nicht nur von den ΔH - und ΔS -Werten eines Systems, sondern auch von der Nachweisempfindlichkeit für die einzelnen Molekülarten ab. Für die Massenspektrometrie liegt die Empfindlichkeitsgrenze etwa bei $1:10^5$; für zweiatomige Moleküle mit $\Delta H \geq 30$ bis 60 kcal/mol betragen diese „hohen“ Temperaturen daher 1000 bis $2000 \text{ }^\circ\text{K}$. Die Beziehungen (35) bis (38) lassen sich leicht für polyatomige gleich- oder verschiedenkernige Moleküle verallgemeinern [93], wobei natürlich anstelle der Reaktionen (35) und (36) Reaktionen wie (42) und (43) berücksichtigt werden müssen.



[92b] P. Goldfinger, Chim. e Ind. (Milano) 49, 51 (1967).

[92c] P. Goldfinger in L. Eyring: Advances in High Temperature Chemistry. Academic Press, New York, im Druck.

[93] R. Colin u. P. Goldfinger in: Condensation and Evaporation of Solids. Gordon and Breach, New York 1964, S. 165.

Tabelle 6. Dissoziationsenergien gasförmiger Monoxide verschiedener Elemente (in kcal/mol).

Element	D_0^0	Lit.	Element	D_0^0	Lit.
H	101,30	[89]	Al	115 \pm 5	[95]
Li	77 \pm 5	[95]	Ga	90,2 \pm 3,5	[58a]
Na	71 \pm 5	[95]	In	76	[106]
K	70 \pm 5	[95]	C	256,16	[89]
Be	106 \pm 3	[95]	Si	190,4 \pm 1,5	[95]
Mg	86 \pm 5	[97]	Ge	156,4 \pm 1,5	[56]
Ca	93 \pm 5	[97]	Sn	126,5 \pm 2,0	[107]
Sr	102 \pm 5	[97]	Pb	88,4 \pm 1,4	[112]
Ba	131,8 \pm 1	[108]	N	150,1 \pm 1,0	[89]
Sc	160,5 \pm 2	[75]	P	143 \pm 10	[89]
Y	170,4 \pm 2,5	[75]	As	114,1	[89]
La	190,3 \pm 2,5	[75]	Sb	74 \pm 9	[89]
Ti	158 \pm 5	[95]	Bi	92 \pm 23	[113]
Zr	181 \pm 5	[95]	O	117,96 \pm 0,04	[89]
Hf	183 \pm 6	[109]	S	123,5 \pm 0,3	[89]
Th	198 \pm 5	[114]	Se	100 \pm 3	[102]
V	147,5 \pm 2,5	[75]	Te	90 \pm 3	[102]
Nb	180 \pm 2,5	[103]	F	36,4 \pm 1	[89]
Ta	194 \pm 10	[110]	Cl	36,2 \pm 0,1	[89]
Cr	101 \pm 7	[98]	Br	55,3	[89]
Mo	116 \pm 15	[104]	Ce	188,6 \pm 3,5	[75]
W	155 \pm 10	[95]	Pr	180,8	[115, 116]
U	181,2 \pm 3,2	[75]	Nd	171,1	
Mn	84 \pm 5	[99]	Sm	141,6	
Np	172 \pm 5	[114]	Eu	132,8	
Fe	91 \pm 5	[99]	Gd	172,5	
Pu	172 \pm 5	[114]	Tb	173,7	
Co	86,5 \pm 5	[100]	Dy	150,8	
Rh	100 \pm 10	[105]	Ho	150,8	
Ir	84 \pm 5	[111]	Er	151,9	
Ni	86 \pm 5	[101]	Tm	137,8	
Pd	67 \pm 5	[105]	Yb	91,0	
Cu	60 \pm 5	[99]	Lu	166,3	
B	191,0 \pm 3,5	[96]			

[94] L. Brewer in: Topics in Modern Inorganic Chemistry. R. A. Welch — Foundation Conferences on Chemical Research, Houston, Texas, 1962; A. W. Searcy, Progr. inorg. Chem. 3, 49 (1962); V. A. Kireev, Usp. Chim. 6, 707 (1964).

[95] JANAF Thermochemical Tables, The Dow Chemical Co., Midland, Michigan 1960.

[96] P. Cappens, S. Smoes u. J. Drowart, unveröffentlicht.

[97] J. Drowart, G. Verhaegen u. G. Exsteen, Trans. Faraday Soc. 60, 1920 (1964).

[98] R. T. Grimley, R. P. Burns u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 34, 664 (1961).

[99] R. P. Burns u. M. G. Inghram, persönliche Mitteilung, zitiert in [93].

[100] R. T. Grimley, R. P. Burns u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 45, 4158 (1966).

[101] R. T. Grimley, R. P. Burns u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 35, 551 (1961).

[102] J. Drowart u. P. Goldfinger, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 20, 545 (1966).

[103] S. A. Shchukarev, G. A. Semenov u. K. E. Frantseva, Ž. neorg. Chim. 11, 233 (1966).

[104] G. DeMaria, R. P. Burns, J. Drowart u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 32, 1373 (1960).

[105] J. H. Norman, H. G. Staley u. W. E. Bell, J. physic. Chem. 68, 662 (1964); ibid. 69, 1373 (1965).

[106] H. P. Burns, G. DeMaria, J. Drowart u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 38, 1035 (1963).

[107] R. Colin, J. Drowart u. G. Verhaegen, Trans. Faraday Soc. 61, 1364 (1965).

[108] R. J. Ackermann u. R. J. Thorn, Progress in Ceramic Sciences, Vol. 1. Pergamon Press, London 1961, S. 39.

[109] M. B. Panish u. L. Reif, J. chem. Physics 38, 253 (1963).

[110] M. G. Inghram, W. A. Chupka u. J. Berkowitz, J. chem. Physics 27, 569 (1957).

[111] Geschätzt von den Autoren nach Angaben von J. H. Norman, H. G. Staley u. W. E. Bell, J. chem. Physics 42, 1123 (1965).

[112] J. Drowart, R. Colin u. G. Exsteen, Trans. Faraday Soc. 61, 1376 (1965).

[113] A. G. Gaydon: Dissociation Energies. Chapman and Hall, London 1953.

In jedem Fall wird die Möglichkeit, ein Molekül AB zu beobachten, mit zunehmender Dissoziationsenergie besser; der Enthalpie-Term einer Gleichung (38) entsprechenden druckunabhängigen Freien-Energie-Gleichung wird dabei jedoch durch Enthalpie-Beträge, die mit dem Zerfall des festen AB in Atome (vgl. Gl. (42)) zusammenhängen, reduziert.

Der sehr wichtige Entropieterm^[94] sollte dem nach Gleichung (38) etwa gleichkommen, d.h. für die Beobachtbarkeit heteroatomarer Partikeln ist letzten Endes in einer Gleichung (38) entsprechenden Gleichung die Enthalpiedifferenz maßgebend.

Dank der die optische Spektroskopie ergänzenden Massenspektrometrie kennt man nun eine Vielzahl gasförmiger binärer Verbindungen, so nahezu alle Monoxide samt ihren Dissoziationsenergien (Tab. 6). So läßt sich beispielsweise der Gang der Dissoziationsenergien für die Monoxide der Elemente der ersten Übergangsreihe angeben: eine zweihöckerige Kurve mit einem Minimum bei halbgefüllter d-Schale. Eine analoge Kurve ergibt sich bei den Oxiden der Seltenen Erden. Der Gang der Dissoziationsenergien sowie der Gang der Sublimationswärmen der Oxide beider Reihen sind überraschend ähnlich. Die gleiche Beobach-

Tabelle 7. Dissoziationsenergien gasförmiger Suboxide (in kcal/mol), gemäß der Reaktion $M_2O(g) \rightarrow 2 M(g) + O(g)$.

Moleküle	D_0^0	Lit.
H_2O	$219,3 \pm 0,5$	[89]
N_2O	$263,6 \pm 0,5$	[89]
F_2O	$101,5 \pm 0,5$	[89]
Cl_2O	$96,6 \pm 0,5$	[89]
S_2O	210 ± 15	[118]
Li_2O	175 ± 7	[95]
Be_2O	230 ± 10	[119]
Sr_2O	194 ± 6	[97]
Ba_2O	224 ± 17	[120]
Al_2O	245 ± 7	[58, 58a]
Ga_2O	210 ± 4	[58a, 121]
In_2O	178 ± 4	[58a, 106]
Sc_2O	245 ± 11	[122]
Y_2O	258 ± 8	[122]
La_2O	266 ± 8	[122]

[114] R. J. Ackermann u. R. J. Thorn: Thermodynamics, Vol. 1. Internat. Atomic Energy Agency, Vienna 1966, S. 243; A. J. Darnell, W. A. McCollum u. T. A. Milne, J. physic. Chem. 64, 341 (1960).

[115] L. L. Ames, persönliche Mitteilung.

[116] D. White, P. N. Walsh, L. L. Ames u. H. W. Goldstein in: Thermodynamics of Nuclear Materials. Internat. Atomic Energy Agency, Vienna 1962, S. 419.

[117] O. Krikorian, U.C.R.L. 9888 (1955); B. Berg u. O. Sinanoglu, J. chem. Physics 32, 1082 (1960); G. E. Leroi, Thesis, Harvard University, 1960; G. E. Leroi, T. C. James, J. T. Hougen u. W. Klemperer, J. chem. Physics 36, 2879 (1962); L. Brewer, G. R. Somayayulu u. E. Brackett, Chem. Reviews 63, 111 (1963); L. Brewer u. E. Brackett, ibid. 61, 425 (1961).

[118] U. Blukis u. R. I. Myers, J. physic. Chem. 69, 115 (1965); R. Steudel u. P. W. Schenk, Z. physic. Chem. 43, 33 (1964); R. Hagemann, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 255, 1102 (1962).

[119] L. P. Theard u. D. L. Hildenbrand, J. chem. Physics 41, 3416 (1964).

[120] M. G. Inghram, W. A. Chupka u. R. F. Porter, J. chem. Physics 23, 2159 (1955).

[121] C. N. Cochran u. M. L. Foster, J. electrochem. Soc. 109, 144 (1962); C. G. Frosch u. C. D. Thurmond, J. physic. Chem. 66, 877 (1962).

[122] S. Smoes, J. Drowart u. G. Verhaegen, J. chem. Physics 43, 732 (1965).

tung macht man hinsichtlich der Bindungsenergien sowie der Kraftkonstanten fester Carbide, Silicide, Nitride, Oxide und Halogenide^[93, 117]. Außerdem wurden Monoxide, Suboxide (Tab. 7), Dioxide (Tab. 8), Trioxide (Tab. 9) und Oxide wie B_2O_3 ^[126], Mo_2O_5 , Mo_3O_8 ^[127], V_2O_4 , V_4O_8 , V_4O_{10} , V_6O_{12} , V_6O_{14} ^[128] und Re_2O_8 ^[125] charakterisiert, was zeigt, daß verschiedene Wertigkeitsstufen und verschiedene Assoziationsgrade in der Gasphase recht häufig auftreten können.

Tabelle 8. Dissoziationsenergien gasförmiger Dioxide (in kcal/mol) [123] gemäß Reaktion $MO_2(g) \rightarrow M(g) + 2 O(g)$.

Wie sich spektroskopisch zeigte^[124], ist das TaO_2 -Molekül im Grundzustand gewinkelt, d.h. die Walhsche Regel [81] gilt auch für Verbindungen mit d-Elektronen. Nach dieser Regel sind Moleküle mit 16 und weniger sowie mit 21 und mehr Valenzelektronen linear gebaut, andere Moleküle sind gewinkelt. Mit Hilfe des 3. Hauptsatzes berechnete Dimersisationsenergien [123] wurden für die V-, Cr-, Mn- und Fe-Gruppe daher um 6 kcal/mol reduziert.

Element	D_0^0	Lit.	Element	D_0^0	Lit.
Na	158 ± 10		Os	255 ± 20	
Ti	313 ± 5		Pu	309 ± 10	[114]
Zr	345		Rh	204 ± 5	[105]
Hf	360 ± 20		Ir	219 ± 10	[111]
Th	388 ± 5	[114]	Pt	211 ± 5	
V	290 ± 10		B	322 ± 10	[95]
Nb	341 ± 5	[104]	C	$381,9 \pm 0,5$	
Ta	343 ± 15		Si	298 ± 10	
Pa	360 ± 20		N	$221,9 \pm 0,1$	
Cr	221 ± 15	[98]	P	270 ± 25	
Mo	270 ± 10	[126]	O	$142,2 \pm 0,5$	
W	296 ± 7	[126]	S	$254,5 \pm 0,5$	
U	352 ± 4	[75]	Se	201 ± 5	
Mn	220 ± 25		Te	215 ± 7	
Tc	255 ± 15		F	$101,5 \pm 0,5$	
Np	325 ± 10	[114]	Cl	$121,6 \pm 0,5$	
Ru	225 ± 15				

Tabelle 9. Dissoziationsenergien gasförmiger Trioxide (in kcal/mol) gemäß der Reaktion $MO_3(g) \rightarrow M(g) + 3 O(g)$.

Molekül	D_0^0	Lit.
SO_3	336	[89]
ClO_3	168	[89]
CrO_3	341 ± 20	[98]
MoO_3	415 ± 10	[104]
WO_3	443 ± 10	[104]
UO_3	514 ± 9	[75]
ReO_3	445 ± 10	[125]
IrO_3	322 ± 10	[111]

Mehrere binäre Oxide liefern zu erheblichem Anteil in der Gasphase Dimere und Oligomere; die Anlagerungsenergie (Tab. 10) einer Monomeren-Einheit entspricht dabei etwa der Sublimationsenergie dieser Einheit.

Die Lage der Verdampfungsgleichgewichte hängt von System zu System u.a. von der Gitterenergie und der Anzahl möglicher Spezies in der Gasphase ab^[17, 93].

[123] L. Brewer u. G. Rosenblatt, Chem. Reviews 61, 257 (1961).

[124] W. Weltner jr. u. D. McLeod jr., J. chem. Physics 42, 882 (1965).

[125] G. A. Semenov u. K. V. Ovchinnikov, Ž. obšč. Chim. 35, 1517 (1965).

[126] M. G. Inghram, R. F. Porter u. W. A. Chupka, J. chem. Physics 25, 498 (1956).

[127] R. P. Burns, G. DeMaria, J. Drowart u. R. T. Grimley, J. chem. Physics 32, 1363 (1960).

[128] J. Berkowitz, W. A. Chupka u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 27, 87 (1957).

Feste Sulfide, Selenide und Telluride sind in der Regel weniger stabil als Oxide und lassen sich daher leichter verdampfen; meist findet sich ein hoher Anteil an Dissoziationsprodukten in der Gasphase. Einige gasförmige Monochalkogenide und deren Oligomere sowie ein paar Dichalkogenide hat man schon beobachtet. Die Dissoziationsenergien nehmen in der Reihe Oxide > Sulfide > Selenide > Telluride erheblich ab.

Tabelle 10. Assoziationsenergien gasförmiger Oxide (in kcal/mol) gemäß Reaktion $y \text{MO}_x(\text{g}) \rightarrow (\text{MO}_x)_y(\text{g})$.

$(\text{MO}_x)_y$	$-D_0^{\circ}$	Lit.
$(\text{LiO})_2$	92 ± 8	[129]
$(\text{BeO})_2$	159 ± 10	[130]
$(\text{BeO})_3$	336 ± 10	
$(\text{BeO})_4$	485 ± 15	
$(\text{BeO})_5$	635 ± 15	
$(\text{BeO})_6$	791 ± 20	
$(\text{BaO})_2$	89 ± 11	[120]
$(\text{BO})_2$	110 ± 10	[96, 126]
$(\text{AlO})_2$	135 ± 5	[58]
$(\text{YO})_2$	108 ± 11	[122]
$(\text{LaO})_2$	86 ± 10	[122]
$(\text{SiO})_2$	53 ± 10	[131]
$(\text{GeO})_2$	45 ± 3	[56]
$(\text{GeO})_3$	89 ± 5	
$(\text{SnO})_2$	67 ± 4	[107]
$(\text{SnO})_3$	137 ± 5	
$(\text{SnO})_4$	208 ± 5	
$(\text{PbO})_2$	63 ± 5	[112]
$(\text{PbO})_3$	126 ± 6	
$(\text{PbO})_4$	202 ± 10	
$(\text{PbO})_5$	253 ± 20	[112]
$(\text{PbO})_6$	320 ± 30	[112]
$(\text{MoO}_3)_2$	110 ± 10	[132, 133]
$(\text{MoO}_3)_3$	215 ± 15	[132, 133]
$(\text{MoO}_3)_4$	298 ± 20	[132, 134, 135]
$(\text{MoO}_3)_5$	384 ± 20	[134]
$(\text{WO}_3)_2$	115 ± 20	[104, 133, 135]
$(\text{WO}_3)_3$	226 ± 20	[104, 133, 135]
$(\text{WO}_3)_4$	306 ± 30	[104, 133, 135]

Eine Ausnahme bilden lediglich Borsulfide; in der Gasphase existieren hochpolymere und komplexe Moleküle [136].

Beim Versuch, Carbide zu verdampfen, kommt es meist zur Zersetzung. Carbid-Moleküle wie MC_2 und MC_4 [137] konnten zwar verschiedentlich, aber immer als Nebenkomponente in der Gasphase nachgewiesen werden. Eine Parallelität in den Dissoziationsenergien $\text{M}-\text{C}_2$ und $\text{M}-\text{O}$ hat man beobachtet [138].

- [129] R. F. Porter u. R. C. Schoonmaker, J. physic. Chem. 63, 626 (1959); 64, 457 (1960).
- [130] W. A. Chupka, J. Berkowitz u. C. F. Giese, J. chem. Physics 30, 827 (1959).
- [131] H. L. Schick, Chem. Reviews 60, 331 (1960).
- [132] R. P. Burns, G. DeMaria, J. Dowart u. R. T. Grimley, J. chem. Physics 32, 1363 (1960).
- [133] J. H. Norman u. H. G. Staley, J. chem. Physics 43, 3804 (1965).
- [134] J. Berkowitz, M. G. Inghram u. W. A. Chupka, J. chem. Physics 26, 842 (1957).
- [135] R. J. Ackermann u. E. G. Rauh, J. physic. Chem. 67, 2596 (1963).
- [136] F. T. Greene u. P. W. Gilles, J. Amer. chem. Soc. 84, 3598 (1962).
- [137] G. Balducci, A. Capalbi, G. DeMaria u. M. Guido, J. chem. Physics 43, 2136 (1965); G. DeMaria, M. Guido, L. Malaspina u. B. Pesce, ibid., 43, 4449 (1965).
- [138] W. A. Chupka, J. Berkowitz, C. F. Giese u. M. G. Inghram, J. physic. Chem. 62, 611 (1958).

139]; die Analogie zwischen C_2 und O ist bemerkenswert [138].

Boride, Silicide, Nitride und Phosphide [17, 86] zersetzen sich beim Verdampfen [140]. Halogenide, Hydroxide und Cyanide liefern in der Regel gasförmige Produkte, Mono-, Di-, Tri- oder Polymere der gleichen Zusammensetzung wie im Gitter [139].

Ähnlich verhalten sich tertiäre Halogenide wie $\text{LiCl}\cdot\text{NaCl}$ und $\text{LiF}\cdot\text{AlF}_3$ u. a. Die Untersuchungen an Gemischen oder Addukten zweier binärer Verbindungen haben zu einer Bestätigung bekannter und zum Auffinden neuer ternärer Verbindungen in der Gasphase geführt. Dazu gehören u. a. ternäre Halogenide und Oxidhalogenide. Metaborate [141] und Perrhenate [73] liefern gasförmige Monomere und Dimere. Molybdate und Wolframate [142] liefern Monomere; auch Molybdän- und Wolframsäuren [127, 143] sind untersucht worden.

Systematische Untersuchungen an ternären Verbindungen stehen noch aus. Für thermochemische Überlegungen kann man von den Beziehungen (42) und (43) ausgehen, wenn man für A und B die binären Verbindungen setzt, die das ternäre System aufbauen [93].

Für zahlreiche Elemente und Verbindungen [16, 58a, 144] wurden die Verdampfungsgeschwindigkeiten sowie Verdampfungs- und Kondensationskoeffizienten bestimmt. Bei der Reaktion des Sauerstoffs mit Molybdän, Wolfram und Tantal [16] und der Halogene mit Nickel und Yttrium [16] konnten die gebildeten gasförmigen Spezies identifiziert und der Einfluß von Zeit, Temperatur und Strom der auftreffenden Reaktionspartner auf die Bildungsgeschwindigkeit studiert werden. Daten über Haftdauer und Winkelverteilung reflektierter Moleküle und über Reaktionsprodukte konnten durch Kombination von Molekularstrahltechnik und Massenspektrometrie gewonnen werden [16].

7. Ausblick

Es ist zu hoffen, daß man mit der Hochtemperatur-Massenspektrometrie durch Anwendung noch höherer Temperaturen und insbesondere auch höherer Drücke die Empfindlichkeit wird steigern können [20]. Dann könnte man vielleicht auch die noch unbekannten diatomaren Spezies der meisten Übergangs- und Seltenen Erdmetalle finden.

Mit der beschriebenen Hochtemperatur-Technik kann man Phasendiagramme und thermodynamische Eigenschaften nichtstöchiometrischer fester Verbindungen [75, 145, 146] in

- [139] S. H. Bauer u. R. F. Porter in M. Blander: Molten Salt Chemistry. Interscience Publishers, New York 1964, S. 607.
- [140] Siehe dagegen G. DeMaria, K. A. Gingerich, L. Malaspina u. V. Piacente, J. chem. Physics 44, 2531 (1966).
- [141] A. Büchler u. J. B. Berkowitz-Mattuck, J. chem. Physics 39, 286 (1963).
- [142] G. Verhaegen, R. Colin, G. Exsteen u. J. Drowart, Trans. Faraday Soc. 61, 1372 (1965).
- [143] J. E. Battles, G. R. St. Pierre u. R. Speiser, Rev. A.T.B. Metallurgie 7, 69 (1967).
- [144] W. A. Chupka, J. Berkowitz, D. J. Meschi u. H. A. Tasman: Advances in Mass Spectrometry, Vol. 2. McMillan, New York 1963, S. 99.
- [145] K. A. Gingerich, J. physic. Chem. 68, 2514 (1964); J. Amer. chem. Soc. 87, 1660 (1965).
- [146] A. R. Miller u. A. W. Searcy, J. physic. Chem. 69, 3826 (1965).

Abhängigkeit von deren Zusammensetzung studieren. Auch heterogene Reaktionen in elektrochemischen Zellen lassen sich so gut verfolgen.

Frage zur Elektronen- und Raumstruktur gasförmiger Moleküle können mit der Massenspektrometrie nicht unmittelbar angegangen werden. Allerdings hat die Massenspektrometrie zur Identifizierung von Partikeln bei Molekularstrahlexperimenten im magnetischen oder elektrischen Feld schon viel beigebracht [147]. Vielversprechend sind Kombinationen optischer mit massenspektrometrischen Untersuchungen unter Einbeziehung von Mikrowellen- und Matrix-Techniken [148], desgleichen Kombinationen mit

[147] L. Wharton, R. A. Berg u. W. Klemperer, *J. chem. Physics* 39, 2023 (1963); A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer u. L. Wharton, *ibid.* 39, 2299 (1963); M. Kaufman, L. Wharton u. W. Klemperer, *ibid.* 43, 943 (1965); R. A. Berg, L. Wharton u. W. Klemperer, *ibid.* 43, 2416 (1965); A. Büchler, J. L. Stauffer u. W. Klemperer, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4544 (1964).

[148] W. Weltner jr. in: *Condensation and Evaporation of Solids*. Gordon and Breach, New York 1964, S. 243; W. Weltner jr. u. D. McLeod jr., *J. Molecular Spectroscopy* 17, 276 (1965); *J. physic. Chem.* 69, 3488 (1965); D. Wite, K. S. Seshadri, D. F. Mann u. M. J. Linevsky, *J. chem. Physics* 39, 2463 (1963); R. L. Barger u. H. P. Broida, *ibid.* 43, 2364, 2371 (1965); P. H. Kasai u. W. Weltner jr., *ibid.* 43, 2553 (1965).

Strukturuntersuchungen durch Elektronenstreuung [149]. Viele Probleme und Systeme, die hier erwähnt wurden, werden regelmäßig in Übersichtsartikeln behandelt und diskutiert [150].

Wir danken unseren Mitarbeitern für deren Arbeitsbeiträge und Diskussionen. Wir danken ferner dem European Office of Aerospace Research, dem Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture, dem Fonds National de la Recherche Scientifique und dem Fonds National de la Recherche Fondamentale Collective, welche die materiellen Mittel für die diesem Beitrag zugrundeliegenden eigenen Arbeiten gaben.

Eingegangen am 5. Januar 1966,
ergänzt am 13. Februar 1967 [A 574]

[149] A. N. Khodchenkov, V. P. Spiridonov u. P. A. Akishin, *Z. strukturnoj Chim.* 6, 634, 764, 765 (1965).

[150] Annual Review of Physical Chemistry, Ann. Rev. Inc., Palo Alto, Calif. (USA); Progress in Inorganic Chemistry, Interscience, New York; Advances in High Temperature Chemistry. Academic Press, New York.

Acetylcholin-Esterase^{**}

VON N. ENGELHARD, K. PRCHAL UND M. NENNER[†]

Die lebenswichtige Bedeutung, die die Acetylcholin-Esterase bei der Nervenfunktion besitzt, bringt es mit sich, daß ihre Blockade durch Phosphon- und Phosphorsäureester, die u.a. als Schädlingsbekämpfungsmittel Bedeutung haben, zu schweren physiologischen Schäden führt. Das Enzym und sein Wirkungsmechanismus, der zahlreiche Parallelen zu dem anderer Hydrolasen aufweist, sowie die Entwicklung von therapeutischen Mitteln (Reaktivatoren) gegen Phosphon- und Phosphorsäureester-Vergiftungen werden zusammenfassend besprochen.

A. Einführung

Die Fortleitung von Nervenimpulsen und ihre Übertragung auf andere Nerven oder die Endorgane ist ein kompliziertes Zusammenspiel bioelektrischer und biochemischer Vorgänge [1–3].

Die Nervenzelle (Neuron) besteht in der Regel aus dem eigentlichen, den Zellkern enthaltenden Zelleib, von dem kurze, stark verästelte Fasern (Dendriten) und eine bis zu

[†] Dr. N. Engelhard

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, Strahlenbiochemisches Laboratorium, jetzt: 5301 Rötingen, Merler Allee 45
Dipl.-Chem. K. Prchal
43 Essen, Bredestr. 17
Dipl.-Chem. M. Nenner
Physiologisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, Strahlenbiochemisches Laboratorium
34 Göttingen, Humboldtallee 7

[**] Auszugsweise vorgetragen am 2. Juni 1964 in der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen, und am 19. Mai 1965 im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr.

[1] Übersichten zur Nervenphysiologie und -chemie: a) J. P. Schadé u. D. H. Ford: *Basic neurology, an introduction to the structure and function of the nervous system*. Elsevier, Amsterdam-London-New York 1965; b) W. Blasius in *Landois-Rosemann: Lehrbuch der Physiologie des Menschen*, 28. Aufl., Urban

1 m lange, am Ende meistens verästelte Faser (Neurit, Axon) ausgehen, und wird von einer Membran umschlossen. Während der Fortleitung des Erregungsimpulses läuft eine aus selektiven Konzentrationsverschiebungen von Na^+ - und K^+ -Ionen durch die Membran resultierende elektrische Po-

u. Schwarzenberg, München-Berlin 1962, Bd. 2, S. 629; c) H.-D. Henatsch in [1b], Bd. 2, S. 547; d) A. v. Murralt: *Die Signalübermittlung im Nerven*. Birkhäuser, Basel 1946; e) Neue Ergebnisse der Nervenphysiologie. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958; f) J. C. Eccles, *Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol.* 51, 299 (1961); g) *The physiology of synapses*. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964; h) A. L. Hodgkin, *Angew. Chem.* 76, 661 (1964); i) A. F. Huxley, *ibid.* 76, 668 (1964); k) J. C. Eccles, *ibid.* 76, 674 (1964); l) J. del Castillo u. B. Katz, *Progr. Biophysics biophysic. Chem.* 6, 122 (1956), vgl. dort S. 126; m) C. G. Schmidt in B. Flaschenträger u. E. Lehnartz: *Physiologische Chemie*. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Bd. II/2a, S. 613; n) H. McIlwain, *Annu. Rep. Progr. Chem.* 1960, 57, 367 (1961); o) R. Whittam, *ibid.* 57, 379 (1961); p) Vorträge beim „Symposium on the function of acetylcholin as a synaptic transmitter“. Vancouver 1962, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 41, 2553–2653 (1963).

[2] a) D. Nachmansohn, *Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol.* 48, 575 (1955); b) *Chemical and molecular basis of nerve activity*. Academic Press, New York-London 1959; c) *Bull. Soc. Chim. biol.* 45, 29 (1963); d) in M. Sela: *New perspectives in biology*. Elsevier, Amsterdam-London-New York 1964, S. 176.

[3] G. B. Koelle in Heffter-Heubners Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963, Erg.-Werk Bd. 15.