

### C. Platin

Platin reagiert bei der Kathodenzerstäubung anders als Gold und Silber. Bei jedem Gasdruck zwischen 1 und 5 Torr bleibt die Oberfläche des Platinpräparates immer glänzend. Besonders bei ca. 3 Torr scheint sie hochglänzend. Bis ca. 4 Torr zeigte sich keine Veränderung an den Interferenzaufnahmen. Bei 5 Torr ist die Oberfläche, wie oben beschrieben, noch glänzend, doch treten neue breite schwache Ringe zu den flächenzentrierten Ringen von Platin auf der Interferenzaufnahme hinzu, die dem Oxyd von Platin zugeschrieben werden. Über Platinoxyd fehlt noch eine ausführliche Untersuchung, und es werden verschiedene Meinungen geäußert.

GALLONI und ROFFO<sup>7</sup> haben einen Platin-Heizfaden, der 15 Jahre in Benutzung war, mittels RÖNTGEN-Strahlen untersucht. Danach wurde eine spezielle Struktur,  $Pt_3O_4$ , raumzentrierte kubische Symmetrie,  $a = 6,226 \text{ \AA}$ , angenommen. MOORE und PAULING<sup>8</sup> haben die Struktur eines chemisch hergestellten Präparates auch durch RÖNTGEN-Strahlen untersucht. Die Gitterstruktur wurde im Vergleich mit  $PdO$  als  $PtO$ , tetragonal ( $a = 3,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,34 \text{ \AA}$ ) bestimmt. MURISON und THOMSON<sup>9</sup> haben mittels Elektroneninterferenzen kathodenzerstäubte Präparate untersucht, die unter anderen Bedingungen als in der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden. Sie erwähnen nichts über die Struktur, sondern sprechen

nur von  $PtO_2$  „fuzzy colloidal platinum oxide“. Aber nach ihren beobachteten Gitterabständen ist die Struktur ihrer Präparate der von  $PtO$  ähnlich.

In Tab. 2 ist das Resultat der vorliegenden Arbeit mit dem von MOORE und PAULING verglichen.

Nach der vorliegenden Aufnahme scheint es, daß das Platin durch die Kathodenzerstäubung in der tetragonalen Form des  $PtO$  oxydiert.

Index	Gitterabstand	
	nach PAULING und MOORE	vom Verfasser beobachtet
101	2,65 Å	2,69 Å
110	2,15	2,05
112	1,67	1,68
200 )	1,53	1,53
103 )		
211	1,32	1,29

Tab. 2. Gitterabstand von Platinoxyd.

Für die Anregung und Förderung der Arbeit bin ich dem Leiter des Institutes, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, zu großem Dank verpflichtet. Herrn K. MEYERHOFF und Herrn J. UNGELINK danke ich für die Hilfe bei den Elektroneninterferenzaufnahmen. Der Alexander-von-Humboldt-Stiftung danke ich für ein Stipendium, womit die Vorbereitung dieser Arbeit gemacht werden konnte.

<sup>7</sup> E. E. GALLONI u. A. E. ROFFO, J. Chem. Phys. **9**, 875 [1941].

<sup>8</sup> W. J. MOORE u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1932

<sup>9</sup> W. J. MOORE u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1932 [1941].

<sup>9</sup> C. A. MURISON u. G. P. THOMSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **141**, 414 [1953].

## Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion $X^+ + H_2 \rightarrow HX^+ + H$

Von H. GUTBIER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen  
(Z. Naturforsch. **12 a**, 499—507 [1957]; eingegangen am 22. Dezember 1956)

Bei Zusammenstößen verschiedener einfach geladener Ionensorten (im folgenden mit  $X^+$ -Ionen bezeichnet) mit  $H_2$ -Molekülen erfolgt die Bildung von Ionen des Typs  $HX^+$ . Die hier durchgeführte massenspektrometrische Untersuchung ergab, daß die  $HX^+$ -Bildung der  $X^+$ - und  $H_2$ -Konzentration proportional und der Geschwindigkeit der  $X^+$ -Ionen umgekehrt proportional ist. Für die  $X^+$ -Ionen  $H_2^+$ ,  $He^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Kr^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$  und  $CO_2^+$  wurde der Wirkungsquerschnitt bzw. die spezifische Bildungsrate der  $HX^+$ -Bildung gemessen. Die Wirkungsquerschnitte liegen bei einer mittleren kinetischen Energie der Ionen von  $E_{kin} = 0,25 \text{ eV}$  in der Größenordnung von  $10^{-15} \text{ cm}^2$ . In der Diskussion werden ferner einige  $HX^+$ -Ionen mit entsprechenden Molekülen verglichen, die eine gleiche Elektronenkonfiguration haben. So entsprechen den Ionen  $HHe^+$ ,  $HNe^+$ ,  $HA^+$  bzw.  $HKr^+$  die Moleküle  $H_2$ ,  $HF$ ,  $HCl$  bzw.  $HBr$ .

In den meisten Massenspektrometern erfolgt in der Ionenquelle die Ionenbildung primär durch Elektronenstoß. Obwohl der Druck im Ionisierungsraum kleiner als  $10^{-4}$  Torr ist, treten bei verschiedenen Substanzen, besonders bei Kohlenwasser-

stoffen, sekundär sowohl Rekombinationen wie auch Zerfälle von Ionen auf. Die Intensitäten der Massenlinien, die den sekundär erzeugten Ionen entsprechen, können dabei bis zu einigen Prozent der intensivsten Linie im Massenspektrum betragen. Bei



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

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

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

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

den im Massenspektrometer beobachteten Rekombinationen handelt es sich meist um eine Vereinigung von einem Ion mit einem ungeladenen Radikal.

Die oben erwähnte relativ große Rekombinationswahrscheinlichkeit bei Kohlenwasserstoffen ist dabei auf die relativ große Anzahl von Wasserstoffatomen in diesen Molekülen zurückzuführen. Auf Grund des einfachen Aufbaues des Wasserstoffatoms kommt diesem überhaupt im Bereich der Molekül- bzw. Radikal-Bildung eine besondere Bedeutung zu. Eine große Rolle spielt dabei die Tatsache, daß durch Anlagerung eines  $H^+$ -Ions an ein stabiles Molekül teilweise ein beträchtlicher Energiegewinn zu verzeichnen ist. Es sei dabei an das wichtige anorganische Molekül  $H_2O$  erinnert. Der Übergang vom  $H_2O$ -Molekül zum  $H_3O^+$ -Hydronium-Ion ist mit einem Energiegewinn von 180 kcal/Mol verbunden, was eine der Ursachen der Fähigkeit des Wassers zur Dissoziation von Säuren, der Bildung von komplexen Ionen und der Hydratation ist. Ähnliches gilt für  $NH_3$ .

Analoge Ionenbildungen des Typs  $HX^+$ , wo X ein Gasatom bzw. Molekül ist, sind auch bei massenspektrometrischen Untersuchungen beobachtet worden<sup>1</sup>. Über die Entstehung dieser  $HX^+$ -Ionen ist in diesen Arbeiten wenig gesagt, lediglich bei der  $H_3^+$ -Bildung sind Appearance-Potentiale gemessen und die möglichen Reaktionen diskutiert worden.

Es wurde daher eine Reihe von Messungen an verschiedenen Gas-Wasserstoffgemischen durchgeführt, um 1. Aussagen über die Bildung der  $HX^+$ -Ionen zu erhalten und 2. den Bildungsquerschnitt bei verschiedenen  $HX^+$ -Ionen zu messen.

Kürzlich sind von STEVENSON und SCHISLER<sup>2</sup> ähnliche Untersuchungen veröffentlicht worden, deren Ergebnisse mit denen dieser Arbeit recht gut übereinstimmen.

## A. Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden mit einem  $60^\circ$ -Massenspektrometer der Atlaswerke durchgeführt, dessen Ionenquelle in der Abb. 1 schematisch wieder-

gegeben ist. Während der Messungen betrug die Beschleunigungsspannung der Ionen 2000 Volt, die der ionisierenden Elektronen 75 Volt.

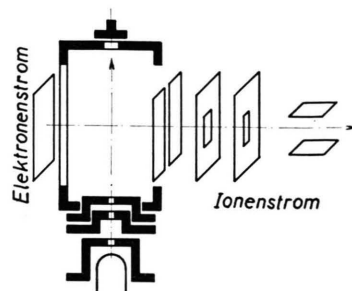


Abb. 1. Ionenquelle (schematisch).

### 1. Bestimmung der $HX^+$ -Intensitäten

Zur Messung der  $HX^+$ -Bildung wurden die Gase He, Ne, Ar, Kr,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  einzeln mit Wasserstoff im Verhältnis etwa 1 : 1 gemischt; der Gesamtdruck des Gasgemisches im Vorratsgefäß betrug dabei etwa 0,1 Torr. Bei den meisten Gasen sind die  $HX^+$ -Massenlinien in den Spektren noch durch isotope Massenlinien der Ausgangsatom- bzw. -Moleküle besetzt; mittels der bekannten Isotopenhäufigkeiten können diese beiden Anteile jedoch getrennt werden.

Während in der Abb. 2 ein Ausschnitt aus dem  $H_2$ -Argon-Massenspektrum wiedergegeben ist, zeigt Abb. 3 vergleichsweise das Krypton-Massenspektrum und das entsprechende Massenspektrum eines Krypton-Wasserstoff-Gemisches. Deutlich ist ein Unterschied in den Massenlinien 85 und 87 festzustellen, die in Abb. 3 a fehlen. Es ist noch besonders darauf hinzuweisen, daß die Massenlinien der  $HA^+$ - und  $HKr^+$ -Ionen a) praktisch dieselbe Linienschärfe wie die  $A^+$ - und  $Kr^+$ -Massenlinien haben und b) an der ihrer Masse entsprechenden Stelle im Massenspektrum erscheinen. Das ist auch bei den anderen  $HX^+$ -Massenlinien der Fall. Aus a) kann man schließen, daß die  $HX^+$ -Ionen eine geringe Energiebreite haben; a) und b) zusammen weisen darauf hin, daß die  $HX^+$ -Ionen im Ionisierungsraum der Ionenquelle gebildet werden.

<sup>1</sup> W. SCHÜTZE, Z. Phys. **82**, 610 [1933]. — W. SCHÜTZE, Wiss. Veröff. Siemens-Werke Bd. **16**, 89 [1937]. — J. W. HIBY, Ann. Phys., Lpz. **34**, 473 [1939]. — J. NORTON, Mass Spectroscopy in Physics Research, S. 201 [1953]. — C. A. McDOWELL, Applied Mass Spectrometry, S. 131 [1954]. —

S. N. FONER u. R. L. HUDSON, J. Chem. Phys. **21**, 1608 [1953]; **23**, 1364 [1955].

<sup>2</sup> D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISLER, J. Chem. Phys. **23**, 1353 [1955]; **24**, 926 [1956].

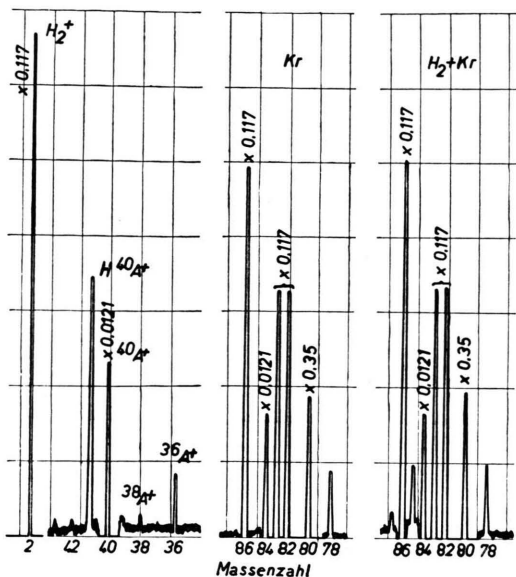


Abb. 2.

Abb. 3 a.

Abb. 3 b.

Abb. 2, 3 a, b. Massenspektrum von  $H_2 + A$  bzw. Kr und  $H_2 + Kr$ .

## 2. Bestimmung des zur $HX^+$ -Bildung führenden Reaktionstyps

Um Aussagen über den Reaktionstyp der  $HX^+$ -Bildung zu erhalten, wurde der zeitliche Abfall der Ionenintensitäten von  $H_2^+$ ,  $X^+$  und  $HX^+$  gemessen. Bei diesen Messungen wurde das Gasvorratsvolumen von etwa 10 l auf etwa 0,1 l reduziert, damit die Ionenintensitäten in einer Zeit von ungefähr 5 bis 10 min auf die Hälfte abfielen. Das Gasvorratsvolumen ist, wie üblich, von der Ionenquelle durch eine Lochdüse getrennt. In den Abb. 4–9 sind nun für einige Gasgemische die gemessenen Ionenströme als Funktion der Zeit wiedergegeben. Danach besteht bei allen Ionensorten ein exponentieller Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Zeit

$$I_i^+ = I_{0i}^+ e^{-n_i t}.$$

Bei Annahme einer KNUDSEN-Strömung durch die Düse ist dieser exponentielle Zusammenhang bei den durch einen primären Stoßprozeß erzeugten Ionensorten (z. B.  $A^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ) durch die Proportionalität von Ionenstrom und Gasdruck im Vorratsgefäß gegeben. Es wird dabei vorausgesetzt, daß der gemessene Ionenstrom proportional der Moleküldichte in der Ionenquelle ist. Im Fall der KNUDSEN-Strömung muß  $n_i \sim \sqrt{1/M_i}$  sein, wo  $M_i$  die Masse

des Moleküls ist. Diese Beziehung ist bei den primär erzeugten Ionensorten nach den in der letzten Spalte der Tab. 1 aufgeführten Werten hinreichend gut erfüllt.

Gas-gemisch	$10^3 n_{H_2^+}$ sec <sup>-1</sup>	$10^3 n_{X^+}$ sec <sup>-1</sup>	$10^3 n_{HX^+}$ sec <sup>-1</sup>	$10^3 n_{X^+} \sqrt{M_X}$
$H_2 - H_2$	4,3 <sub>0</sub>	4,3 <sub>0</sub>	8,6	6,1
$H_2 - A$	4,2 <sub>2</sub>	0,9 <sub>2</sub>	5,1 <sub>5</sub>	5,8
$H_2 - O_2$	4,1	0,9 <sub>9</sub>	5,1	5,6
$H_2 - N_2$	4,1	1,1	5,3	5,8
$H_2 - CO_2$	4,1	0,8 <sub>3</sub>	4,8	5,6

Tab. 1. Zeitkonstanten der Ionenströme.

Nach den Abb. 4–9 besteht nun auch für die sekundär erzeugten  $HX^+$ -Ionen ein exponentieller Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Zeit. Ferner entnimmt man den Werten der Tab. 1, in der die Zeitkonstanten  $n_i$  der Ionenströme aus den Abb. 4–9 aufgeführt sind, daß jeweils die Beziehung  $n_{H_2^+} + n_{X^+} = n_{HX^+}$  besteht. Daraus kann man die Folgerung ziehen, daß in dem hier untersuchten Druckbereich

$$I_{HX^+} = K_X I_{H_2^+} I_{X^+}$$

ist, wo  $K_X$  eine druckunabhängige Konstante ist, deren Wert jeweils von der Gasart X abhängt.

Bei den Gasgemischen  $H_2$ -He und  $H_2$ -Ne konnte bei  $HHe^+$  bzw.  $HNe^+$  die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Zeit nicht gemessen werden, da die Ionenströme dieser Massenlinien sehr klein waren.

## 3. Variation der Ionenquellentemperatur

Aus der Linienschärfe der  $HX^+$ -Ionen und aus der Lage der Massenlinie im Spektrum wurde geschlossen, daß der Bildungsort in der Ionenquelle liegt. Durch Variation der Ionenquellentemperatur sollte nun festgestellt werden, ob möglicherweise die Bildung der  $HX^+$ -Ionen an den Wandungen des Ionisierungsraumes stattfindet. Dazu wurde folgender Versuch gemacht:

Bis auf die Kathoden- und Ionenquellenheizung wurden alle Ionenquellenspannungen angelegt und Wasserstoff in die Quelle eingelassen, so daß sofort nach dem Einschalten der Kathodenheizung mit dem Messen begonnen werden konnte. Die Temperatur der Ionenquelle betrug etwa 20 °C.

Es wurden laufend die Intensitäten der Massenlinien  $H_2^+$ ,  $H^+$  und  $H_3^+$  gemessen. Nach 18 min wurde die Ionenquellenheizung eingeschaltet und dann noch weitere 95 min die Ionenströme gemessen.

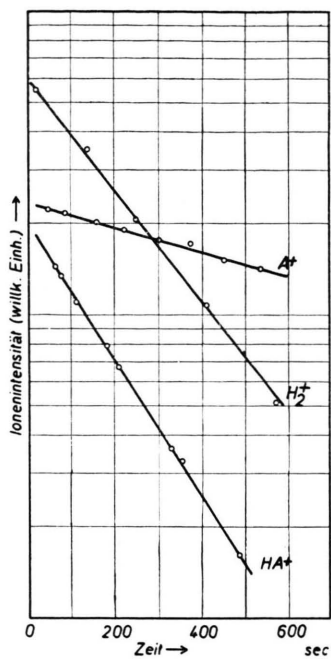


Abb. 4.

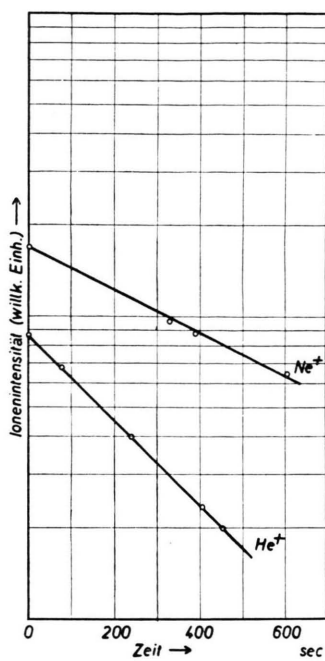


Abb. 5.

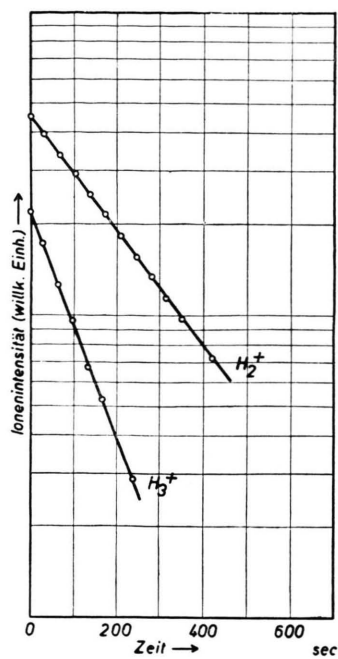


Abb. 6.

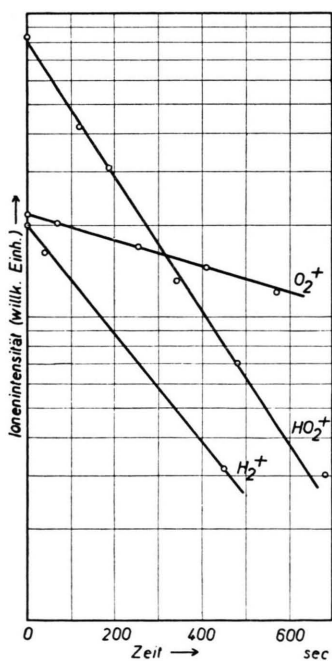


Abb. 7.

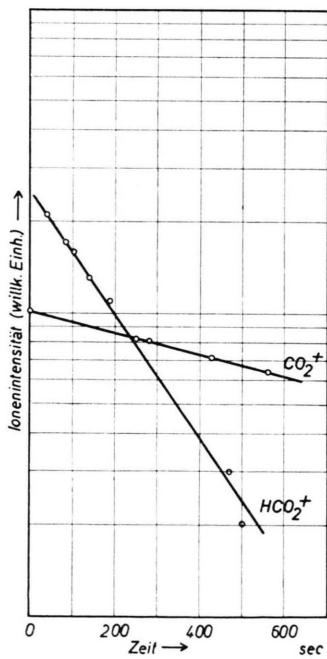


Abb. 8.

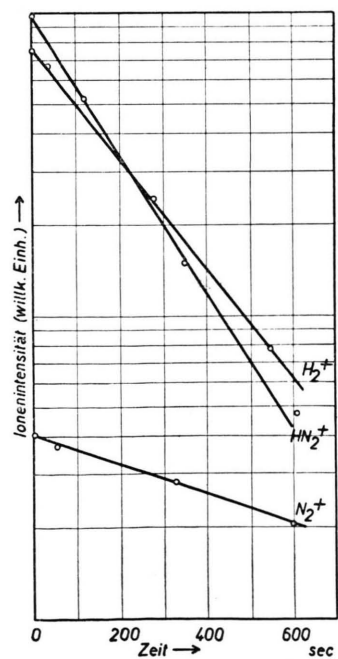
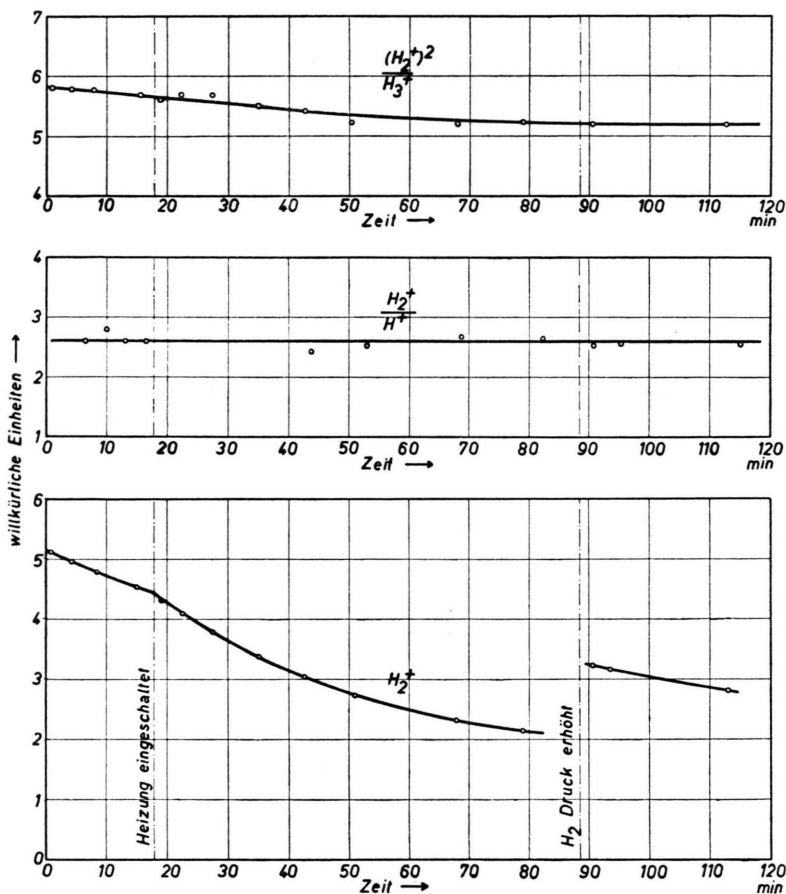


Abb. 9.

Abb. 4, 5. Abhängigkeit der Ionenintensitäten von der Zeit bei  $H_2 + A$ , He und Ne.

Abb. 6, 7. Abhängigkeit der Ionenintensitäten von der Zeit bei  $H_2$  und  $H_2 + O_2$ .

Abb. 8, 9. Abhängigkeit der Ionenintensitäten von der Zeit bei  $H_2 + CO_2$  und  $H_2 + N_2$ .


 Abb. 10. Einfluß der Ionenquellentemperatur auf die  $H_3^+$ -Bildung.

In Abb. 10 sind die Verhältnisse von  $I_{H_2^+}^2/I_{H_3^+}$  und  $I_{H_2^+}/I_{H^+}$  als Funktion der Zeit aufgetragen. Innerhalb der gesamten Meßzeit von etwa 110 min, in der die Ionenquellentemperatur von 20 °C auf etwa 200 °C anstieg, ändert sich also  $I_{H_2^+}^2/I_{H_3^+}$  um etwa 10%, während  $I_{H_2^+}/I_{H^+}$  konstant bleibt. Das Einschalten der Ionenquellenheizung bewirkt demnach praktisch keine Änderung in der  $H_3^+$ -Bildung, ebenfalls ändert eine Druckerhöhung nach 90 min durch neuen Gas-einlaß die Verhältnisse nicht.

Auch die  $HA^+$ -Bildung erwies sich praktisch unabhängig von der Ionenquellentemperatur zwischen 20 °C und 200 °C. Bei Annahme einer zur  $HX^+$ -Bildung führenden Wandreaktion hätte eine Temperaturänderung von 200 °C die Adsorptionsverhältnisse stark geändert und so eine Verschiebung von  $I_{X^+} I_{H_2^+}/I_{HX^+}$  verursachen müssen. Bekanntlich<sup>3</sup> ist

<sup>3</sup> S. DUSHMAN, Vacuum Technique, S. 437, 2. Auflage 1949.

die Zahl  $\sigma_1$  der adsorbierten Moleküle stark von der Wandtemperatur abhängig, und zwar gilt  $\sigma_1 \sim e^{1/T}$ . Es ist daher anzunehmen, daß die  $HX^+$ -Ionen im Gasraum gebildet werden.

Die geringe Abnahme von  $I_{H_2^+}^2/I_{H_3^+}$  ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Stromdichteverteilung und damit der Potentialverlauf im Ionisierungsraum in geringem Maße von der Temperatur beeinflußt wird.

#### 4. Einfluß des elektrischen Ziehfeldes

Bei Änderung des Ziehfeldes, das die Ionen aus dem Ionisierungsraum herauszieht, ändert sich das Verhältnis  $I_{H_2^+}/I_{H_3^+}$ , und zwar wird es größer, wenn  $U_{\text{zieh}}$  kleiner wird. Da in diesem Fall der Gasdruck im Ionisierungsraum konstant bleibt, ist das Anwachsen der relativen  $H_3^+$ -Intensität bei kleineren Ziehspannungen darauf zurückzuführen, daß die Laufzeit der  $H_2^+$ -Ionen im Ionisierungsraum dann



größer ist. Eine größere Laufzeit wird aber die Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen  $H_2^+$ -Ionen und Molekülen erhöhen und damit ein Anwachsen der relativen  $H_3^+$ -Intensität zur Folge haben.

Der Einfluß des elektrischen Ziehfeldes wurde beim Gasgemisch  $H_2-A$  näher untersucht. Dazu wurde das Potential der dem Ionenaustrittsspalt gegenüberliegenden Platte (Abb. 1) gegenüber dem Gehäuse des Ionisierungsraumes variiert, d. h. in dem Ionisierungsraum wurde die Größe des elektrischen Ziehfeldes variiert.

In Abb. 11 ist das Verhältnis  $I_{HA^+}/I_{A^+}$  als Funktion der Spannung  $U_{PI}$  zwischen Platte und Gehäuse aufgetragen.

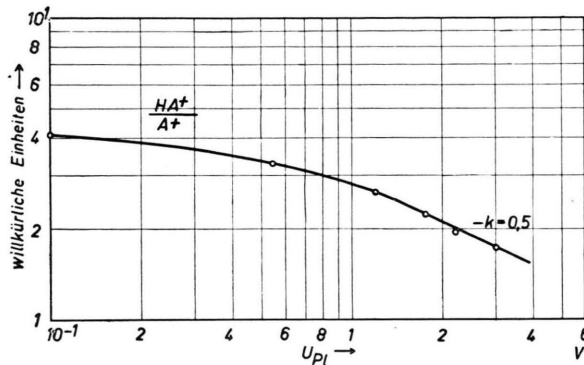


Abb. 11. Abhängigkeit der  $HA^+$ -Bildung von der Ionen-Beschleunigungsspannung  $U_{PI}$  im Ionisierungsraum.

Die Meßkurve läuft nach anfänglich leichter Krümmung in eine Gerade aus; hier gilt

$$I_{HA^+}/I_{A^+} = \text{const} \cdot (U_{PI})^k \quad \text{mit } k = -0,5.$$

In diesem Meßbereich ist demnach die relative  $HA^+$ -Bildung umgekehrt proportional der Wurzel aus  $U_{PI}$  und damit umgekehrt proportional der Geschwindigkeit  $v$  bzw. proportional der Laufzeit der Ionen im Ionisierungsraum. Der anfänglich gekrümmte Teil der Meßkurve ist damit zu erklären, daß der Ionisierungsraum auch für  $U_{PI}=0$  nicht feldfrei ist, da die außerhalb bestehenden elektrischen Felder auch etwas in den Ionisierungsraum durchgreifen.

### 5. Änderung des Elektronenstromes

Ändert man bei konstantem Gasdruck die Größe des ionisierenden Elektronenstroms, so beobachtet man eine Änderung von  $I_{HX^+}/I_{X^+}$ . In Abb. 12 sind einige Meßreihen, die mit  $H_2-A$  und  $H_2-Kr$  durchgeführt wurden, wiedergegeben. Die Meßreihen 1 bis 3 sind ohne Ionenquellenmagnet, die Meßreihe 4 mit Magnet durchgeführt worden. Die Än-

derung des relativen  $HX^+$ -Stromes ist sicher darauf zurückzuführen, daß sich die Potentialverhältnisse und damit das effektive Ziehfeld im Ionisierungsraum bei Variation des Elektronenstromes ändern. BRUBAKER<sup>4</sup> hat die Abhängigkeit des Potentials der Fläche, die den Bildungsraum der Ionen in Richtung der 1. Ziehblende begrenzt, von Elektronenstrom, Ziehfeld und Gasdruck näher untersucht.

Nach Abb. 4 und Abb. 6 der Arbeit von BRUBAKER kann eine Abschätzung der Änderung von Potential und Potentialgradient dieser Fläche bei Variation des Elektronenstromes vorgenommen werden. Diese Abschätzung läßt sich auch auf die Potentialverhältnisse in der hier benutzten Ionenquelle übertragen, da die Werte der dort zugrunde liegenden Parameter nicht wesentlich von denen der hier verwendeten Ionenquelle abweichen.

So ergibt z. B. nach Abb. 4 eine Änderung des Elektronenstromes von  $10 \mu A$  auf  $20 \mu A$  bei einer Ziehspannung von 1 Volt eine relative Potentialänderung von 34%, wenn man in 1. Näherung den Einfluß der Ionen auf die Potentialbildung vernachlässigt (Abb. 4;  $x=0$ ). Eine solche Potentialänderung müßte dann nach den Ausführungen des vorhergehenden Abschnittes (Abb. 11) eine Steigerung des relativen  $HX^+$ -Stromes um etwa 15% ergeben.

Berücksichtigt man nun den Einfluß der Ionen auf die Potentialbildung bei Annahme eines Gasdruckes von etwa  $0,5 \cdot 10^{-4}$  Torr im Ionisierungsraum, so ist die durch die betrachtete Stromvergrößerung hervorgerufene Potentialänderung zwar etwas geringer (Abb. 4;  $x \approx 0,2$ ), gleichzeitig wird aber die Änderung des Potentialgradienten in der Ionisierungsfläche etwas größer (Abb. 6;  $x \approx 0,2$ ). Beide Änderungen wirken hinsichtlich der Laufzeit der Ionen entgegengesetzt.

Gemessen wurde nun bei einer Änderung des Elektronenstromes von  $10 \mu A$  auf  $20 \mu A$  eine Steigerung des relativen  $HX^+$ -Stromes um etwa 20% (Abb. 12), was mit dem überschlagsmäßig errechneten Wert befriedigend übereinstimmt.

Da bei einer Erhöhung des Elektronenstromes auch die Temperatur des Heizfadens zunahm, bestand die Möglichkeit, daß eventuell durch vermehrte Dissoziation von  $H_2$  am Heizfaden der relative  $HX^+$ -Strom gesteigert wird. Die Messung ergab aber, daß bei Änderung der Heizfadentempera-

<sup>4</sup> W. M. BRUBAKER, J. Appl. Phys. **26**, 1007 [1955].

tur unter gleichzeitiger Konstanzhaltung des Elektronenstromes der relative  $HX^+$ -Strom konstant bleibt.

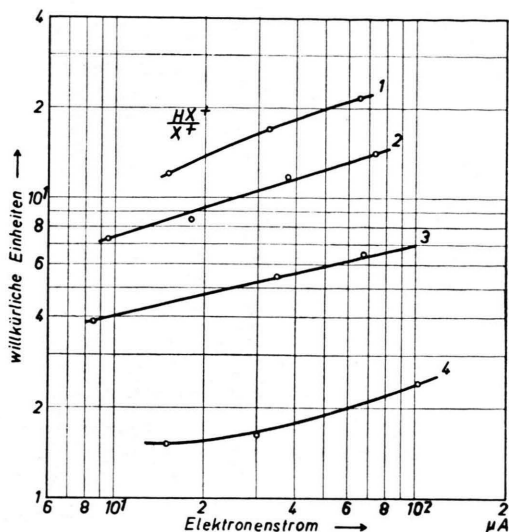


Abb. 12. Abhängigkeit der  $HX^+$ -Bildung vom Elektronenstrom.

#### 6. Bestimmung des Wirkungsquerschnittes der $HX^+$ -Bildung

Ist  $a$  der Weg, den die Ionen im Ionisationsraum zurücklegen,  $Q_{HX^+}$  der Wirkungsquerschnitt der  $HX^+$ -Bildung, so ist

$$\frac{dI_{HX^+}}{da} = Q_{HX^+} \cdot n_{H_2} \cdot I_{X^+} \quad (1)$$

Da der Wirkungsquerschnitt  $Q_{HX^+}$  nach Abschnitt 4 umgekehrt proportional der Geschwindigkeit  $v$  der Ionen ist, kann aus den massenspektrometrisch gemessenen Werten von  $I_{HX^+}$  nur ein Mittelwert des Wirkungsquerschnittes  $Q_{HX^+}$  bestimmt werden. Aus (1) ergibt sich durch Integration

$$I_{HX^+} = n_{H_2} \cdot I_{X^+} \cdot \int_0^a Q_{HX^+} da = n_{H_2} I_{X^+} a \frac{1}{a} \int_0^a Q_{HX^+} da$$

bzw.  $I_{HX^+} = n_{H_2} I_{X^+} a \bar{Q}_{HX^+}$ .

Die Teilchendichte  $n_{H_2}$  wurde auf folgende Art bestimmt:

In der Ionenquelle wurde bei Gaseinlaß von reinem  $H_2$  bzw. Argon der Gesamtionenstrom gemessen, indem das Potential der Platte Pl 50 Volt negativ gegenüber dem Ionisationsraum gemacht wurde. In der Abb. 13 ist die Meßeinrichtung aufgezeichnet. Der durch streuende Elektronen und Restgasionen erzeugte

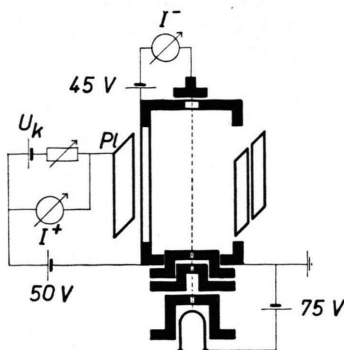


Abb. 13. Meßanordnung zur Bestimmung der Gasdichte in der Ionenquelle.

Nullstrom (Gaseinlaßventil geschlossen) wurde mit der Batterie  $U_K$  kompensiert. Die bei  $15 \mu A$  Elektronenstrom und einem Elektronenweg  $s = 1,6$  cm gemessenen Werte sind in Tab. 2 wiedergegeben. Mit den bekannten Werten der Ionisationsquerschnitte bei Elektronenstoß für eine Elektronenenergie von  $75 \text{ eV}$ <sup>5</sup> ergibt sich dann die Gasdichte aus

$$n = \frac{I^+}{I^-} \cdot \frac{1}{Q_{is}} [\text{cm}^{-3}].$$

Der Mittelwert für die Gasdichte pro Torr Einlaßdruck ist nach Tab. 3:  $14 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ Torr}^{-1}$ .

Bei einem Gaseinlaßdruck von  $0,2$  Torr  $H_2$  und einer mittleren kinetischen Energie der  $X^+$ -Ionen  $E_{\text{kin}} = 0,25 \text{ eV}$  ergaben sich folgende Werte:

$$n = 2,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}, \quad I_{H_3^+} = 90 \text{ Skt.}, \\ I_{H_2^+} = 13\,400 \text{ Skt.}, \quad a = 0,4 \text{ cm}.$$

Der Wirkungsquerschnitt der  $H_3^+$ -Radikalbildung errechnet sich damit zu

$$Q_{H_3^+} = 6,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2.$$

Setzt man nach dem Vorgehen von STEVENSON und SCHISLER<sup>2</sup> für  $Q_{HX^+}$  den Ausdruck  $Q_{HX^+} = K/v$  in (1) ein, so erhält man

$$\frac{dI_{HX^+}}{da} = n_{H_2} I_{X^+} \frac{K}{v}, \text{ bzw. nach Integration} \\ I_{HX^+} = n_{H_2} I_{X^+} K \tau;$$

$K$  ist hierbei die spezifische Bildungsrate der  $HX^+$ -Ionen und  $\tau = a\sqrt{2m/(eU_e)}$  die Laufzeit der  $X^+$ -Ionen im Reaktionsraum.

Die spezifische Bildungsrate für  $H_3^+$  ergibt sich dann mit obigen Werten und  $\tau = 0,82 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$  zu

$$K_{H_3^+} = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sec}.$$

<sup>5</sup> A. v. ENGEL u. M. STEENBECK, Gasentladungen, Bd. I, Springer-Verlag, Berlin 1932.

Gas	Einlaßdruck $p$ Torr	Ionenstrom $I^+$ $\mu A$	Ionisierungs- querschnitt $Q_i$ $cm^2$	$n$ $cm^{-3}$	$\frac{n}{p}$ $\frac{cm^{-3}}{Torr}$
Argon	0,077	0,0090	$3,6 \cdot 10^{-16}$	$1,04 \cdot 10^{12}$	$13,5 \cdot 10^{12}$
Wasser- stoff	0,18	0,0075	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$2,6 \cdot 10^{12}$	$14,5 \cdot 10^{12}$
Wasser- stoff	0,33	0,013	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	$13,7 \cdot 10^{12}$

Tab. 2. Zur Bestimmung der Teilchendichte im Reaktionsraum.

Radikal	$10^{15} Q_{HX^+} + cm^2$	$10^9 K_{HX^+} \frac{cm^3}{sec}$
$H_3^+$	6,0	2,9
$HHe^+$	1,8	0,62
$HNe^+$	2,6	0,42
$HA^+$	15	1,6
$HKr^+$	9,0	0,64
$HN_2^+$	17	2,2
$HO_2^+$	5,4	0,65
$HCO_2^+$	13	1,4

Tab. 3. Wirkungsquerschnitte für  $E_{kin}=0,25$  eV und spezifische Bildungsraten der  $HX^+$ -Bildung ( $E_{kin}$  mittl. kinetische Energie der  $X^+$ -Ionen im Reaktionsraum).

Die entsprechenden Werte für  $Q_{HX^+}$  bei  $E_{kin}=0,25$  eV und  $K_{HX^+}$  sind in Tab. 3 zusammengestellt. Wegen der relativ ungenauen Bestimmbarkeit des Potentialverlaufes im Ionisierungsraum beträgt die Genauigkeit dieser Werte  $\pm 15\%$ .

Soweit in den Arbeiten von STEVENSON und SCHISLER<sup>2</sup> die spezifischen Bildungsraten derselben  $HX^+$ -Ionensorten wie in Tab. 3 angegeben sind, besteht eine recht gute Übereinstimmung zwischen beiden Meßergebnissen.

## B. Diskussion

Den Meßergebnissen der vorhergegangenen Abschnitte ist zu entnehmen, daß die  $HX^+$ -Ionen, die in den Massenspektren der hier untersuchten Gasgemische von He, Ne, Ar, Kr,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  mit  $H_2$  auftreten, im Ionisierungsraum der Ionenquelle gebildet werden. Es zeigte sich weiterhin, daß die  $HX^+$ -Bildung der  $H_2$ - und  $X^+$ -Konzentration proportional, der Geschwindigkeit der Ionen umgekehrt

proportional und praktisch unabhängig von der Gastemperatur ist. Die Wirkungsquerschnitte liegen bei einer mittleren kinetischen Energie der Ionen von  $E_{kin}=0,25$  eV in der Größenordnung von  $10^{-15} cm^2$ .

Die Bildung der  $HX^+$ -Ionen hat man sich wahrscheinlich folgendermaßen vorzustellen: Die  $X^+$ -Ionen treffen im Ionisierungsraum mit  $H_2$ -Molekülen zusammen<sup>6</sup>. Da die  $X^+$ -Ionen in ihrer Elektronenhülle ein ungepaartes Valenz-Elektron haben, kann man ihnen die Wertigkeit Eins zusprechen. Die Edelgasionen  $He^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$  bzw.  $Kr^+$  haben dabei die Elektronenkonfiguration von H, F, Cl bzw. Br; d. h. den Ionen  $HHe^+$ ,  $HNe^+$ ,  $HA^+$  bzw.  $HKr^+$  entsprechen die Moleküle  $H_2$ , HF, HCl bzw. HBr. Damit eine  $HX^+$ -Bildung bei der Reaktion



eintritt, muß die Bindungsenergie der  $HX^+$ -Ionen größer sein als die Dissoziationsenergie

$$D(H_2) = 4,5 \text{ eV}.$$

Beim Wassermolekül z. B. sind diese Bindungsenergien bekannt<sup>7</sup>. So beträgt die Bindungsenergie im  $H_2O$  zwischen O und H 110 kcal/Mol, im  $H_3O^+$  dagegen 133 kcal/Mol. Der Übergang von  $H_2O$  zu  $H_3O^+$  ist also mit einem Energiegewinn von 180 kcal/Mol verbunden. Entsprechend ist ein Energiegewinn bei  $NH_3 \rightarrow NH_4^+$  von 206 kcal/Mol zu verzeichnen.

Da z. B.  $O^+$  bzw.  $N^+$  dieselbe Elektronenkonfiguration wie N bzw. C hat, kann man andererseits strukturell  $H_3O^+$  mit  $NH_3$  und  $NH_4^+$  mit  $CH_4$  vergleichen.

<sup>6</sup> Daß es sich hier um den Prozeß  $H_2 + X^+ \rightarrow HX^+ + H$  handelt, wurde durch Appearance-Potential-Messungen an  $HA^+$  und  $HKr^+$  durch D. P. STEVENSON und D. O. SCHISLER<sup>2</sup> gezeigt.

<sup>7</sup> Alle im folgenden aufgeführten Zahlenwerte der Bindungsenergien bzw. Bildungswärmen sind entnommen aus: LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1. Bd., 2. Teil, Springer-Verlag 1951. Y. K. SYRKIN u. M. E. DYATKINA, Structure of Molecules and the Chemical Bond, Butterworths Scientific Publications, London 1950.



Molekül	Dissoziationsenergie in kcal/Mol	entsprechendes HX <sup>+</sup> Radikal
H <sub>2</sub>	103	HHe <sup>+</sup>
HF	137	HNe <sup>+</sup>
HCl	102	HA <sup>+</sup>
HBr	83	HKr <sup>+</sup>

Tab. 4. Zuordnung der H-Edelgas-Ionen zu Halogenwasserstoffen.

Die entsprechenden Bildungswärmen sind 400 kcal pro Mol bei H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und 250 kcal/Mol bei NH<sub>3</sub> bzw. 457 kcal/Mol bei NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und 392 kcal/Mol bei CH<sub>4</sub>. Aus diesen Werten kann man entnehmen, daß durch die positive Ladung im H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eine zu-

sätzliche Bindungsenergie gegenüber den strukturell gleichen Molekülen NH<sub>3</sub> bzw. CH<sub>4</sub> auftritt.

Analog ist anzunehmen, daß beim Übergang von den in der 1. Spalte der Tab. 4 aufgeführten Molekülen zu den entsprechenden H-Edelgas-Ionen (Spalte 3) eine zusätzliche Energie gewonnen wird.

Die Dissoziationsenergie der H-Edelgas-Ionen ist also größer als die der ihnen entsprechenden Moleküle. Bei HA<sup>+</sup> und HKr<sup>+</sup> muß die Zusatzenergie größer sein als 1 bzw. 20 kcal/Mol, damit, wie oben ausgeführt,  $D(\text{HA}^+)$  bzw.  $D(\text{HKr}^+)$  größer als  $D(\text{H}_2)$  ist.

## Über den Reaktionsmechanismus organischer Moleküle in der positiven Säule einer Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und M. STOCKBURGER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforschg. **12 a**, 507–513 [1957]; eingegangen am 16. März 1957)

Die Kenntnis des Reaktionsmechanismus, der in einer Glimmentladung mit organischen Molekülen zur Erzeugung von Spektren führt, ist notwendig, um Hinweise für deren Träger zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde bei einer Reihe von Spektren die Intensität in Abhängigkeit vom Entladungsstrom (Druck als Parameter) mit Hilfe eines Multipliers gemessen. Diese Intensitäts-Strom-Messungen ergaben bisher zwei verschiedene Kurventypen (Typ I, Typ II). Der Kurventyp I entspricht der Anregung des Muttermoleküls durch Elektronenstoß. Dabei zeigen die Kurven, daß nur ein vom Entladungsstrom und Druck abhängiger Bruchteil der angeregten „Muttermoleküle“ seine Energie durch Strahlung abgibt, während der andere Teil (Transportenergie) seine Energie strahlungslos weiterreicht. Diese „Transportenergie“ wird aus den Kurven vom Typ I bestimmt und ihre Abhängigkeit vom Strom als „Differenzkurve“ bezeichnet. Der ähnliche Verlauf der Kurven vom Typ II und der Differenzkurven weist darauf hin, daß die durch Stoß zweiter Art weitergegebene „Transportenergie“ zu Reaktionen weiterverwendet wird, welche zur Ausstrahlung von Spektren mit dem Kurventyp II führen. Der Stoß zwischen angeregten und nicht angeregten Muttermolekülen scheint ein wesentlicher Prozeß zu sein, der das Leuchten organischer Moleküle in der Glimmentladung bestimmt. Auch beim He-Atom ist ein Fall beobachtet worden, der auf diesen Energiemechanismus hinweist.

Es ist in früheren Arbeiten<sup>1</sup> gezeigt worden, daß man unter bestimmten Bedingungen das Leuchten organischer Moleküle in der positiven Säule einer Glimmentladung beobachten kann. Die hierbei auftretenden Spektren gehören nicht immer der „Mutter“-Substanz an, sondern rühren auch von kurzlebigen Bruchstücken (Radikalen) oder von neuen, erst in der Entladung gebildeten stabilen Molekülen her. Um die Vorgänge, die sich am Einzelmolekül in der Entladung abspielen, beurteilen zu können, ist es notwendig, die Träger der beob-

achteten Spektren zu bestimmen. Das Auftreten identischer Spektren bei verschiedenen Molekülen gibt einen Hinweis für die Natur des Trägers. Zu seiner definitiven Festlegung sind jedoch weitere Kriterien notwendig. Diese können z. B. durch Schwingungs- und Rotationsanalyse (wenn möglich) und die Untersuchung der Spektren deuterierter Moleküle gewonnen werden.

Bei den oft sehr diffusen und strukturlosen Spektren lassen sich die beiden letztgenannten Methoden nicht anwenden; man muß in solchen Fällen nach neuen Kriterien suchen. Bei unseren Untersuchungen hat sich nun gezeigt, daß die Intensität verschiedener Spektren nicht in gleicher Weise vom Ent-

<sup>1</sup> H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta **4**, 85 [1950]. — H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Spectrochim. Acta **6**, 288 [1954]. — H. SCHÜLER, Jahrb. d. Max-Planck-Gesellschaft 1954, S. 178.