

Assoziationsreaktionen in elektrischen Feldern, Untersuchungen mit der Feldimpuls-Desorption im Feldionen-Massenspektrometer

JOCHEN BLOCK* und P. L. MOENTACK

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Z. Naturforschg. 22 a, 711—717 [1967]; eingegangen am 10. Januar 1967)

A field ion mass spectrometer is used to determine the dependence of the association equilibrium $2 \text{HCOOH} \rightleftharpoons (\text{HCOOH})_2$ on the electrical field. An electric impulse (10^{-8} sec rise time) desorbs from a field emitter multilayers which have been built up under the influence of fields of 10^6 to 10^7 volt/cm. The expected field dependence of the equilibrium was only partially attained and this can be explained by the dynamic behaviour of the reacting system. However, an effect of the electrical field on equilibrium systems has definitely been demonstrated and is regarded to be important for the mechanism of field ionization.

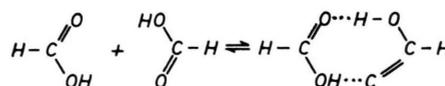
Chemische Reaktionsgleichgewichte werden durch äußere elektrische Felder verschoben, wenn die Reaktion mit einer Änderung des elektrischen Moments verbunden ist. Die für andere Parameter gültigen VAN'T HOFFSchen Gleichungen gelten gleichfalls für das elektrische Feld und seine konjugierte Zustandsvariable. BERGMANN, EIGEN und DE MAEYER¹ haben diese Art einer Gleichgewichtsverschiebung mit Hilfe dielektrischer Absorption nachgewiesen und theoretisch begründet. Bei Feldstärken bis zu $3 \cdot 10^5$ V/cm, wie sie in der genannten Arbeit zur Verfügung standen, sind Gleichgewichtsverschiebungen noch sehr gering und nur mit sehr empfindlichen Analyseverfahren nachweisbar.

Während der Feldionisation geraten gasförmige Molekeln in Bereiche elektrischer Feldstärken von 10^7 bis 10^8 V/cm. Neben anderen Einflüssen, die hohe elektrische Felder auf das chemische Verhalten von Molekeln ausüben, müssen auch Verschiebungen des chemischen Gleichgewichtes erwartet werden.

Dieser Feldeinfluß auf ein chemisches Gleichgewicht einer Assoziationsreaktion soll mit Hilfe der Feldimpulsdesorption im Massenspektrometer nachgewiesen werden.

Die Assoziationsreaktion

Gleichgewichtsverschiebungen wurden bei der Assoziation der Ameisensäure untersucht:



Gleichgewichtswerte dieser sich rasch einstellenden Reaktion sind aus der Literatur^{2,3} bekannt und lassen sich darstellen durch

$$K = \frac{n_1^2}{n_2} p \left(1 + (\gamma_2 - 2\gamma_1) \frac{p}{760} \right). \quad (1)$$

[Die Gleichgewichtskonstante K hat bei 25°C den Wert $K = 2,40$, n_1 und n_2 sind Molenbrüche der monomeren und dimeren Ameisensäure beim Druck p (mm Hg), γ_1 und γ_2 tragen den Abweichungen vom idealen Gasgesetz Rechnung und haben bei 25°C die Werte $\gamma_1 = 3,8$, $\gamma_2 = 5,7$.] Die Reaktionsenthalpie für Dimere ist $\Delta H = -14,11$ kcal/Mol, die Reaktionsentropie $\Delta S = 36,0$ cal/Mol Grad.

Im inhomogenen Feld vor der Emissionsspitze werden der Partialdruck und damit die Gleichgewichtskonzentration zur Funktion des Ortes, des mit dem Abstand von der Spitzenoberfläche abfallenden Potentials und der symbat verringerten Feldstärke. Die Feldabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wird auf den örtlich variierenden Druck bezogen. Die Druckabhängigkeit der Assoziationsgleichgewichtskonzentrationen ist in Abb. 1 aufgetragen. Im elektrischen Feld werden diese Gleichgewichtskonzentrationen verschoben, und zwar in Richtung auf die elektrische Feldenergie aufnehmenden Monomeren.

* Neue Anschrift: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 1 Berlin-Dahlem (33), Faradayweg 16.

¹ K. BERGMANN, M. EIGEN u. L. DE MAEYER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 67, 819 [1963].

² A. S. COOLIDGE, J. Amer. Chem. Soc. 50, 2166 [1928]; 52, 1874 [1930].

³ M. D. TAYLOR u. J. BURTON, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4151 [1952].

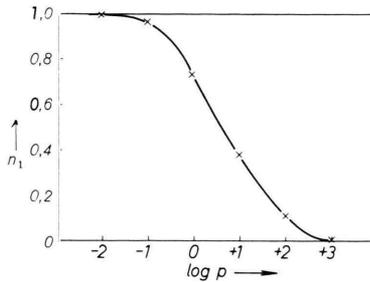


Abb. 1. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen; n_1 = Molenbruch der Monomeren nach ², ³, p in Torr gemessen.

Die Größe des Einflusses wird durch die polaren Eigenschaften der Molekel und die Größe des elektrischen Feldes F bestimmt. Wenn die Orientierungseinflüsse vernachlässigt werden, ist die Wechselwirkungsenergie E_F näherungsweise ⁴ durch

$$E_F = \mu F + \frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (2)$$

gegeben. Bei sehr hohen Feldstärken ($> 10^8$ V/cm) sind Wechselwirkungen nicht linearer Art (Hyperpolarisierbarkeiten) zu erwarten ⁵, die hier zu vernachlässigen sind. Für monomere Ameisensäure ist ein Dipolmoment von $\mu_{\text{Mon}} = 1,35$ Debye gefunden worden ⁶. Setzt man eine planare Struktur des Dimers voraus ⁷, so wird sein Dipolmoment $\mu_{\text{Dim}} = 0$. Für die Polarisierbarkeit des Monomeren wurde schon früher ⁸ aus dem Molekularmodell ein Wert von $\alpha = 26 \cdot 10^{-25}$ cm³ abgeschätzt. Wegen der Additivität von α treten beim Dimeren lediglich geringe – und vernachlässigte – Inkremente infolge der Wasserstoffbrückenbindungen zum Wert 2α . Bei $1 \cdot 10^7$ V/cm wird der Betrag E_F für das Monomere $4,64 \cdot 10^{-14}$ erg, für das Dimer $2,90 \cdot 10^{-15}$ erg, verglichen mit $kT = 4,15 \cdot 10^{-14}$ erg ($T = 298$ °K).

Das elektrische Feld wirkt auf die in Feldrichtung weisende Komponente des Dipols. Von allen Dipolen μ ist dieser Anteil gleich einem mittleren Dipol $\bar{\mu}$, der durch die LANGEVIN-Funktion

$$\bar{\mu} = \coth\left(\frac{\mu F}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu F} \quad (3)$$

bestimmt wird. Bei einem Dipol von 1,35 Debye setzt bei $> 5 \cdot 10^7$ V/cm dielektrische Sättigung der Dipolorientierung ein, wobei $\bar{\mu} \approx \mu$ wird. Bei kleinen Feldstärken $< 10^6$ V/cm steigt $\bar{\mu}$ proportional

zur Feldstärke an, so daß als untere Grenze die Beziehung

$$\bar{\mu} = \mu^2 F/kT \quad (4)$$

gilt. Im hier interessierenden Feldbereich 10^6 bis 10^7 V/cm müssen die Werte $\bar{\mu}$ numerisch aus Gl. (3) ermittelt werden. Streng genommen ist auch die Anisotropie der Polarisierbarkeit im Sinne einer LANGEVIN-Funktion zu korrigieren. Wegen des geringen Einflusses von α auf numerische Werte ist das hier vernachlässigt.

Die Änderung der Gleichgewichtskonstanten K im elektrischen Feld wird durch das elektrische Moment ΔM bestimmt:

$$\partial \ln K / \partial F = \Delta M / kT, \quad (5)$$

dabei ist ΔM die Differenz der Feldenergien, $E_F = \bar{\mu} F + \frac{1}{2} \alpha F^2$ der Reaktionsprodukte und Reaktanden.

$$\Delta M = (\bar{\mu}_{\text{Dim}} - 2 \bar{\mu}_{\text{Mon}}) F + \frac{1}{2} (\alpha_{\text{Dim}} - 2 \alpha_{\text{Mon}}) F^2. \quad (6)$$

Nach den zuvor erläuterten Näherungen wird $\Delta M \approx 2 \bar{\mu}_{\text{Mon}} F$. $\log K$ ist für die Temperatur $T = 298$ °K als Funktion der Feldstärke in Abb. 2 aufgetragen.

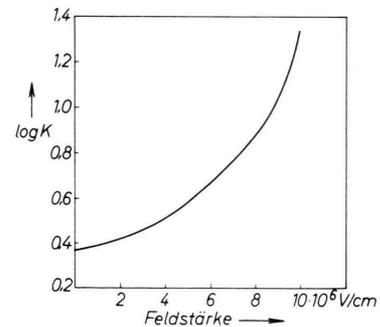


Abb. 2. Berechnete Feldabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei 25 °C ($\Delta \log K / \Delta F = \Delta M / kT$).

Die Gleichgewichtskonstante in Abb. 2 bezieht sich auf isotherme und isochore Vorgänge, bei denen auch Beiträge der Elektrostriktion unberücksichtigt bleiben. Die errechnete Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom Feld kann, wie später begründet wird, experimentell nicht quantitativ erreicht werden.

⁴ R. GOMER, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press, Cambridge Mass. 1961, p. 71 ff.

⁵ A. D. BUCKINGHAM, Quart. Rev. **13**, 183 [1959].

⁶ G. ERLANDSON u. H. SELÉN, Arkiv Fysik **14**, 61 [1958].

⁸ J. BLOCK, Z. Naturforsch. **18a**, 952 [1963].

⁷ G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman & Co., San Francisco and London 1960, p. 16.

Experimentelle Methoden

Ein Massenspektrometer INGRAMScher Bauart mit 60° 12 inch Radius magnetischem Sektorfeld, einem 20-stufigen Cu-Be-Elektronenvervielfacher und Gleichstromverstärker war mit einer Feldionenquelle ausgestattet. Diese Quelle war in Anlehnung an Erfahrungen von BECKEY⁹ konstruiert worden und gegenüber der beschriebenen¹⁰ nur geringfügig verändert. Die Feldionenquelle enthielt eine Platinspitze als Emitter, eine das Feld erzeugende Ziehelektrode und eine fokussierende Ionenoptik, die einen Teil des primären Ionenstrahls auf den Eintrittsspalt des Massenspektrometers lenkte. Das Potential der Platinspitze wurde stabilisiert auf +4,5 kV eingestellt. Bei Untersuchungen mit der Impulstechnik wurden durch Rückkoppelung mögliche oszillierende Signale auf dem Spitzenpotential gering (< 3 Volt) gehalten. Auch die Potentiale der Fokussierungselektroden befanden sich auf stabilisierten Potentialen.

Die Funktionsweise der Impulstechnik ist in Abbildung 3 illustriert. Sie zeigt die geometrische Anordnung mit der anodisch geschalteten Spitze S, der ca. 2 mm entfernten kathodischen Ziehelektrode C, dem ionenoptischen Fokussierungssystem F und dem Eintritts-

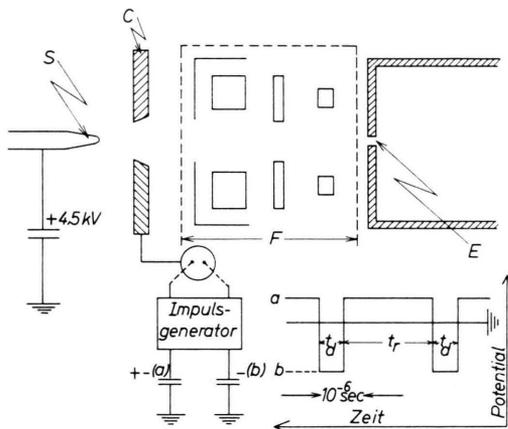


Abb. 3. Schema der Versuchsanordnung und Impulstechnik.

spalt E des Analysatorrohres. Der Impuls-generator versorgte C mit sprunghaft variablen Potentialen (unten rechts). Während der Reaktionszeit t_r (ca. 10^{-3} s) lag an C das Potential a . Bei $a = +4,5$ kV (Spitzenpotential) war der Emitter feldfrei. Mit relativ negativeren Werten wurden steigende Felder für die Reaktionen erzeugt. Auch die Dauer der Reaktionszeit t_r ließ sich verändern. Während der Desorptionszeit t_d (10^{-6} s) wurden die Reaktionsgleichgewichte in ihrer Feldabhängigkeit analysiert. Gleichgewichtswerte werden verfälscht analysiert, wenn sie sich während des Impulsanstiegs (ca. $2 \cdot 10^{-8}$ s) verändern. Die durch Feld-desorption erzeugten Ionen werden direkt und stoßfrei

analysiert. Da der dem Elektronenvervielfacher nachgeschaltete Gleichstromverstärker eine Zeitkonstante von ca. 0,2 s hatte, wurden experimentelle Signale anschließend normiert, und zwar stets auf die gleiche Anzahl von Impulsen. An die emittierenden Platinspitzen werden besondere Bedingungen gestellt. Die maximal einstellbaren Spannungen a dürfen Feldstärken der Feldionisation nicht erreichen, die Spannungswerte b müssen sich im Bereich vollständiger durch Diffusion bestimmter Ionisierung befinden. Die in vorliegenden Versuchen verwandte Platinspitze wurde vor und nach den Experimenten durch eine Strom-Spannungs-Kurve charakterisiert. Die quantitative Aussage der Versuche wird wesentlich von dieser Grenzbedingung beeinflusst.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Den Untersuchungen über die Feldionisation der Ameisensäure gingen Experimente zum Formieren des Platinemitters voraus. Durch Feldverdampfung und thermische Behandlung wurde die Spitze so ver-rundet, daß ein steiler Anstieg der Strom-Spannungs-Kurve auftrat, also möglichst homogene Feldverhältnisse vorlagen. Der kritische Spannungsbereich mußte bei Werten liegen, die mit dem Impuls-generator gut zu erreichen waren. Um die Feldkorrosion der Platinspitze auf ein Minimum zu reduzieren, wurden Versuche zur Spitzenformierung und -charakterisierung mit einem unpolaren Testgas durchgeführt.

Das Feldionenspektrum der Ameisensäure zeigt am Platin bei stationärem Feld nur geringfügige Fragmentation des Mutterions. Im Feldbereich einsetzender Ionisation sind dagegen Assoziate stark ausgeprägt. Bei Vorversuchen wurde die in Abb. 4

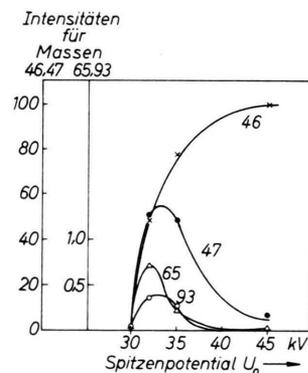


Abb. 4. Abhängigkeit der Massenintensitäten von der Feldstärke.

⁹ H. D. BECKEY, Z. Instrumentenk. **68**, 303 [1960]; **71**, 51 [1963].

¹⁰ J. BLOCK, Z. Physik. Chem. Frankfurt **39**, 169 [1963].

dargestellte Abhängigkeit der Intensität der Massen 46 (HCOOH^+), 47 ($\text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$), 93 ($(\text{HCOOH})_2 \cdot \text{H}^+$) und 65 ($\text{HCOOH} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$) festgestellt. Wie auch schon früher⁸ an anderen Metallspitzen beobachtet, wird die Assoziation in einer kondensierten Phase erzwungen. Bei höheren Feldstärken wird die kondensierte Phase an der Emitteroberfläche beseitigt. Bei höherer Temperatur oder hohen Feldstärken werden im Feldionen-Massenspektrum außerdem in geringen Intensitäten die Massen 45, 44, 32, 31, 30, 29, 28, 19 und 18 beobachtet, die teils durch chemische Wechselwirkungen an der Oberfläche, teils durch Feldfragmentierung entstehen. Ebenso treten einige metastabile Übergänge auf. Diese Fragmentmassen sind für die vorliegende Problemstellung unwesentlich.

Nachdem das Massenspektrometer auf $1 \cdot 10^{-8}$ (bestenfalls $2 \cdot 10^{-9}$ Torr) evakuiert war, wurde bei Beginn der Versuche mit der Impulstechnik um den Platinemitter über ein variables Leck (Granville-Philips) ein Gasdruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Torr eingestellt. Danach wurde die Spitzenspannung und später alle übrigen erforderlichen Potentiale angelegt. Der Emittierstrom wurde mit Hilfe eines isoliert aufgestellten Strommeßgerätes gemessen.

Gegenüber der Feldionisation bei stationärem Feld wird bei der Feldimpuls-Technik erheblich an Intensität der Signale verloren. Daher mußte die Empfindlichkeit der Strommessung im Detektor etwa um den Faktor 10^2 erhöht werden. Um die Signalform zu stabilisieren, mußten die Zuführungen zur Ionenquelle abgeschirmt und vor einem Übergriff der Hochspannungsimpulse bewahrt werden. In Abb. 5 ist der Ausschnitt eines Feldimpulsspektrums mit $t_r = 2,2$ ms wiedergegeben. Die Reproduzierbarkeit der Signalintensitäten wurde stark von äußeren Versuchsbedingungen beeinflusst. Für die Auswertung von Intensitätsverhältnissen erfolgten Messungen im Massenbereich des Monomeren und Dimeren unter gleichen äußeren Bedingungen zeitlich unmittelbar aufeinander. Die Intensitäten ließen sich jedoch nur innerhalb $\pm 15\%$ selbst in kurzzeitig aufeinanderfolgenden Messungen reproduzieren. Die Meßpunkte wurden daher aus jeweils mehreren Einzelmessungen der Verhältnisse gemittelt. Die Intensitätsverhältnisse der Massen 47 und 93 sind in logarithmischem Maßstab als Funktion des Potentials während der Zeit t_r in Abb. 6 aufgetragen. Für die unterschiedlichen Reaktionszeiten $t_r = 3$ ms und $t_r = 30$ ms ergeben sich unterschiedliche Kurven. In Abb. 6 ist gleichzeitig

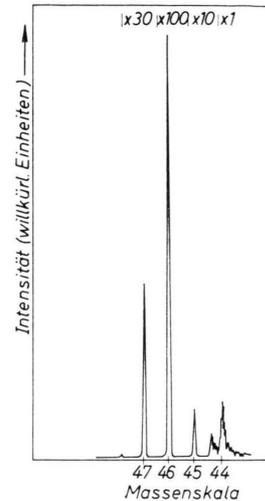


Abb. 5. Ausschnitt aus dem Impulsspektrum. Impulslänge $1 \cdot 10^{-6}$ s, Impulsabstand $2,2 \cdot 10^{-3}$ s, $p_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ Torr, $T = 20$ °C.

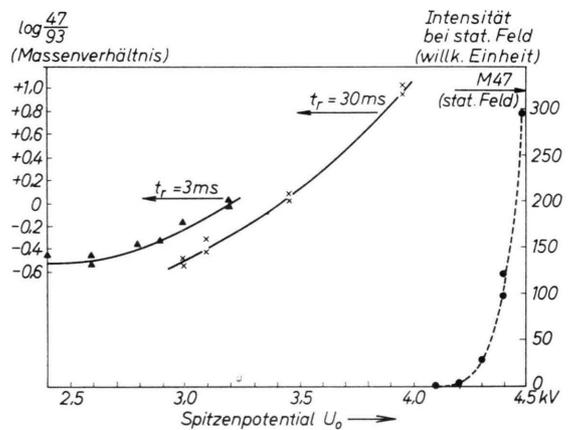


Abb. 6. Das Verhältnis der Konzentrationen monomerer und dimerer Ameisensäure als Funktion der Feldstärke bei 2 verschiedenen Reaktionszeiten. $t_d = 10^6$ s, $T = 25$ °C.

auch die Intensität der Masse 47 als Funktion eines stationären Feldes aufgetragen, die das Gebiet der beginnenden Feldionisation nach den Versuchen kennzeichnet.

Diskussion

A. Dynamik der Reaktion

Es war von der Voraussetzung ausgegangen worden, daß während der Feldionisation thermodynamische Gleichgewichtsdaten mit definierbaren Parametern bestimmt werden sollen. Obgleich Feldabhängigkeiten von Gleichgewichtskonzentrationen

nachgewiesen werden, müssen hinsichtlich der den Experimenten zuzuordnenden, bestimmbaren Parameter des Gleichgewichts zahlreiche Einschränkungen gemacht werden. Dazu soll das dynamische Verhalten der Molekeln während der Feldimpulse betrachtet werden.

Bei einem Gasdruck von 10^{-4} Torr treffen auf die Emitterspitze unter feldfreien Bedingungen $n_0 = 3 \cdot 10^{16}$ Molekeln $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ auf. Bei einem Spitzenradius von 1000 \AA ist diese Zahl n während der Reaktionszeit t_r (3 ms) bereits so gering ($n = 1,5 \cdot 10^3$), daß sie starken statistischen Schwankungen unterliegt. Dies wird besonders auch dadurch bestärkt, daß nur ein gewisser, durch den Haftkoeffizienten bestimmter Bruchteil der auftretenden Molekeln an der Oberfläche verbleibt.

Das Einschalten eines Feldes von 10^6 bis 10^7 V/cm an der Platinoberfläche bewirkt die Überlagerung eines zusätzlichen feldinduzierten Adsorptionsprozesses. Die auf Dipole im inhomogenen Feld vor dem Emitter beschleunigend wirkende Kraft erhöht einerseits die Stoßzahl, muß andererseits jedoch den Haftkoeffizienten vermindern. Die kinetische Energie E_k , mit der Molekeln auf die Oberfläche auftreffen, ist

$$E_k = \mu F + \frac{1}{2} \alpha F^2 + \frac{3}{2} k T (\varrho/r)^2. \quad (7)$$

Die von GOMER⁴ hergeleitete Gl. (7) ist hier bei geringen Feldstärken mit dem Korrekturglied der Dipolorientierung versehen. Die Gleichung beschreibt den Feldanteil und statistischen Anteil der Energie. Bei letzterem ist die Größe ϱ/r ein Maß für die vektorielle Addition der Energiewerte. In Gl. (7) ist nämlich ϱ der geringste Spitzenabstand derjenigen feldfreien Flugbahn, die gerade noch durch das elektrische Feld zum Streifen der Spitze gezwungen wird ($r = \text{Spitzenabstand}$). Wenn sich die Anteile der statistischen Energie und der Feldenergie die Waage halten (wie bei etwa $1 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$), kann erwartet werden, daß sich der Haftkoeffizient auf einen Betrag vermindert, der feldfrei zwischen T und $2T$ gemessen würde. Die Stoßzahl n_F im Feld wird $n_F = n_0 (\varrho/r)^2$. Für $1 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ ist $n_F = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und damit noch in der gleichen Größenordnung wie n_0 . Für thermodynamische Betrachtungen folgt daraus, daß auch noch bei Feldern von 10^7 V/cm bei den geringen analysierten Konzentrationen starke statistische Schwankungen zu erwarten sind.

Es soll nunmehr geprüft werden, ob sich das Feldgleichgewicht der Assoziationsreaktionen bereits in der Gasphase während des Transportvorganges zur

Platinspitze einstellen kann, oder ob sich die chemischen Vorgänge auf die multiple Adsorptionsschicht beschränken. Unter feldfreien Bedingungen befindet sich das System im KNUDSEN-Bereich. Die gestellte Frage ist durch Abschätzungen der Stoßzahl gasförmiger Molekeln vor der Spitze im inhomogenen elektrischen Feld zu klären. Als obere Grenze errechnen wir die Stoßzahl, die den Gleichgewichtsdrucken p_F im Felde zuzuordnen ist. Bei feldfreiem Druck $p_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ Torr ($F = 0$) sind diese $p_F = 1,35 \cdot 10^{-3}$ Torr ($F = 1 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$); $p_F = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Torr ($F = 3 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$) etc. Nun muß noch berücksichtigt werden, daß der Feldanteil der Druckerhöhung durch eine gleichgerichtete Bewegung im Feld erzwungen wird. Für diese Komponente wird die Absolutgeschwindigkeit gleich der Relativgeschwindigkeit der Molekeln. Der Faktor $\sqrt{2}$ muß folgerichtig aus den MAXWELLSCHEN Bewegungsgleichungen eliminiert werden.

Die uns interessierende Frage richtet sich auf den Wert derjenigen Feldstärke, bei der die freie Weglänge gasförmiger Molekeln die Größenordnung des Spitzenradius erreicht. Nur dann werden Stoßprozesse gasförmiger Molekeln vor der Spitze möglich und könnten Assoziationsvorgänge unter undefinierten Feldverhältnissen einstellen. Die freien Weglängen l sind $l_0 = 4 \cdot 10^2 \text{ cm}$ ($F = 0$); $l_F = 0,3 \text{ cm}$ ($F = 1 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$) und $l_F = 10^{-3} \text{ cm}$ ($F = 5 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$). Daher sind selbst während des Feldimpulses von $5 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ freie Weglängen noch um zwei Zehnerpotenzen höher als Spitzenradien. Wir können daraus schließen, daß die untersuchten Vorgänge ausschließlich aus der Adsorptionsschicht an der Oberfläche stammen.

B. Vorgänge in der Adsorptionsschicht

Die Gleichgewichtsbetrachtungen der Assoziationsreaktion müssen auf Adsorptionsvorgänge der monomeren und dimeren Ameisensäure an der Platinoberfläche geprüft werden. Die Adsorptionswärme der Ameisensäure beträgt am Platin $5,5 \text{ kcal/Mol}$ ¹¹. Dieser kinetisch ermittelte Wert vermag jedoch nicht zwischen dem Anteil des Monomeren und Dimeren zu unterscheiden. Er stellt außerdem eine obere Grenze für den Aufbau einer monomolekularen Schicht dar. Aus der massenspektrometrischen Untersuchung folgt jedoch, daß die Ausbildung von Di-

¹¹ P. MARS, J. J. F. SCHOLTEN u. P. ZWIETERING, *Advances in Catalysis*, Vol. XIV, Academic Press Inc., New York 1963, p. 35.

meren in der Adsorptionsschicht sehr wesentlich ist und insbesondere bei multiplen Adsorptionsschichten stärker hervortritt.

Gerade für diese These der Adsorption von Dimeren bietet Abb. 6 einen experimentellen Beweis. Die Unterschiede, die sich für Reaktionszeiten von 3 und 30 ms ergeben, werden durch den Aufbau einer multimolekularen Adsorptionsschicht erklärt. Während nach einer Reaktionszeit von 3 ms kaum mehr Molekeln auftreten als zum Aufbau einer monomolekularen Schicht erforderlich sind, besteht nach 30 ms hinreichend Zeit, um mehrfache Adsorptionsschichten zu erzeugen. Dann aber muß das Verhältnis der Konzentrationen (Monomer : Dimer) auch mit der Reaktionszeit abnehmen, so wie es im Experiment aufgefunden wurde.

Für die thermodynamischen Betrachtungen des Gleichgewichts der Assoziationsreaktion ist zu berücksichtigen, daß die Adsorptionswärme und die Assoziationswärme in der gleichen Größenordnung liegen. Dadurch wird gleichfalls die gemessene Feldabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen insofern stärker ausgeprägt, als Dimere in spitzfernen oberen Adsorptionsschichten bevorzugt gebildet werden. Bei höheren Feldern bilden sich diese Schichten, wie erwiesen, stärker aus.

C. Der Mechanismus der Ionisation

Zur Identifizierung der Konzentrationen im Feldgleichgewicht wurden nicht die Monomeren und Dimere direkt ermittelt. Die als Verhältnis aufgezeichneten Massen 47 und 93 sind jeweils durch die Reaktion mit einem Proton entstanden. Die ONSAGERsche Theorie¹² schwacher Elektrolyte gibt uns die Grundlage zum Verständnis dieser Erscheinung. Die Eigendissoziation der $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$ wird im elektrischen Feld so stark erhöht, daß selbst in der Adsorptionsschicht eine beträchtliche Konzentration an Protonen auftritt. Ähnlich wie bei der Feldionisation des Wassers^{13, 14} sind diese Protonen assoziiert. Dabei kann, wie auch BECKEY¹³ vermutet, erwartet werden, daß die Anlagerungsenergie der Protonen für die verschiedenen Assoziat des Elektrolyten nicht sehr unterschiedlich ist. Nur dann sind die durch Protonen-Einfang entstandenen Ionen ein quantitatives Maß für Assoziationsgleichgewichte.

Bei den durchgeführten Experimenten waren die Massen 47 und 49 bei relativ niederen Spannungen leichter nachweisbar als z. B. die Masse 92. Vermutlich wird das Dimere während des Feldimpulses bei höheren Feldern hinreichend Energie aufnehmen und spontan ($< 10^{-13}$ s) zerfallen. Wir haben dadurch nicht eigentlich die Feldionisation zum Nachweis der Assoziationsgleichgewichte herangezogen, sondern die Eigendissoziation eines Elektrolyten im elektrischen Feld.

Bemerkenswert ist das Ausbleiben von Protonen im Feldionen-Massenspektrum der Ameisensäure. Nach dem zuvor beschriebenen Mechanismus sollte zumindestens für einen kleinen Anteil der felddissoziierten HCOOH -Molekeln oder deren Dimeren ein direkter Nachweis durch entstandene Protonen möglich sein. Selbst bei großen Reaktionsquerschnitten der Reaktion $\text{H}^+ + \text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOOH} \cdot \text{H}^+$ wäre immer noch die fehlende Emission von Protonen aus den obersten Adsorptionsschichten zu klären.

Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf den Prozeß der Eigendissoziation könnte hierfür eine Erklärung bieten. An der Oberfläche einer Adsorptionsschicht besitzt die Dielektrizitätskonstante einen geringeren Wert als in der flüssigen Phase. Der polarisierende Einfluß der Solvatmolekeln entfällt, und Protonen können an der Oberfläche nicht entstehen.

D. Folgereaktionen

Die Analyse der Adsorptionsschicht erfolgt während des Feldimpulses, der für 10^{-6} s ein Feld von etwa $5 \cdot 10^7$ V/cm erzeugt. Für die Bewertung der Experimente muß geklärt werden, welchen Einfluß dieser Impuls auf das Gleichgewichtssystem ausübt. Dabei sollen zwei Phasen des Impulses getrennt betrachtet werden: a) die Anstiegszeit des Impulses, während der Veränderungen des zu analysierenden Systems auftreten können, und b) zusätzliche Systeme, die sich während der Impulslänge von 10^{-6} s bei ca. $5 \cdot 10^7$ V/cm aufbauen und als Untergrund mitgemessen werden.

Während der Anstiegszeit von $2 \cdot 10^{-8}$ s der Rechteckimpulse treten Veränderungen des Gleichgewichtssystems auf, die parallel in den Signalen mitgemessen werden. Für diese Einflüsse ist die Form der

¹² L. ONSAGER, J. Chem. Phys. **2**, 599 [1934].

¹³ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **14 a**, 712 [1959]; **15 a**, 822 [1960].

¹⁴ W. SCHMIDT, Z. Naturforschg. **19 a**, 318 [1964].

Anstiegsflanke des Impulses wichtig. Es gilt, einen kritischen Feldbereich unmittelbar vor der einsetzenden Ionisation rasch zu durchlaufen. Das ist in einem Bruchteil der vollen Anstiegszeit möglich. Daher werden die Ergebnisse durch diejenigen Reaktionen beeinflusst, die während kleinerer Zeit als 10^{-8} bis 10^{-9} s vollzogen sind. Diese Reaktionszeiten gelten nur für Vorgänge, die der Ionisation vorgelagert sind. Reaktionen bereits ionisierter Adsorbate lassen sich, wie in der Literatur^{15,16} beschrieben, aus der durch Zerfallsprozesse veränderten Signalform kinetisch auf 10^{-12} s analysieren. Die Struktur der beim Feldimpuls erhaltenen Signale schließt diese Zerfallsprozesse aus, wenn auch wegen der anders bedingten Signalverbreiterung nur auf Prozesse $> 10^{-11}$ s.

Während der Desorptionszeit t_d von 10^{-6} s stellt sich ein neuer Zustand ein, der gleichfalls zur Analyse gelangt. Die während dieser Zeit auf die Emitteroberfläche auftreffenden Molekeln werden ionisiert, bevor sie die Metalloberfläche erreichen. Da die Geschwindigkeit der Ionisierung größer ist als die der Diffusion zur Spitze, bleiben Adsorptionsprozesse während der Zeit t_d aus. Es wird hauptsächlich HCOOH^+ gebildet, das die Meßergebnisse nicht stört.

Die Verfasser danken den Union Carbide European Research Associates s. a. für die Genehmigung zur Publikation dieser Untersuchung.

¹⁵ H. D. BECKEY u. H. KNÖPPEL, Z. Naturforschg. **21 a**, 1920 [1966].

¹⁶ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **16 a**, 505 [1961].

Adsorption von Sauerstoff an spektralreinem Platin: Messungen nach der „flash-filament“-Methode im Feldionen-Massenspektrometer *

R. VANSELOW und W. A. SCHMIDT

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **22 a**, 717—723 [1967]; eingegangen am 20. Februar 1967)

Mit einem Feldionen-Massenspektrometer als Partialdruckmesser wurden nach der „flash-filament“-Methode adsorptionskinetische Daten für das System Sauerstoff-Platin bestimmt. Es wurde die Bedeckung und der Haftkoeffizient in Abhängigkeit von der Adsorptionsdauer ermittelt. Bei einem Gleichgewichtsdruck von $8 \cdot 10^{-7}$ Torr betrug die Zahl der bei Sättigung adsorbierten O_2 -Moleküle $N_{\text{ad}} = 2,1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm², die Zahl der beim Erhitzen auf 1500 °C desorbierten O_2 -Moleküle dagegen nur $N_{\text{des}} = 5,8 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm². Der maximale Haftkoeffizient bei beginnender Adsorption ergab sich zu $s_{\text{max}} = 4,6 \cdot 10^{-2}$ für $T_{\text{Pt}} \approx 400$ °C.

Daneben wurde die Adsorption der Restgaskomponenten CO, H₂O und CO₂ untersucht. Für CO wurden an dem bereits für Sauerstoffadsorptionsmessungen benutzten Pt-Draht bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-7}$ Torr — in Gegenwart von ca. 4% O₂ — $N_{\text{ad}} \approx N_{\text{des}} = 4,4 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² und für $T_{\text{Pt}} \approx 150$ °C $s_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-2}$ bestimmt. Es konnte die Chemisorption von H₂O, nicht aber die von CO₂ an Platin nachgewiesen werden.

Bei Adsorptionsuntersuchungen nach der „flash-filament“-Methode (vgl. ^{2,3}) wird die Druckänderung während des plötzlichen Erhitzens eines Adsorbens und in der anschließenden Abkühlperiode gemessen. Daraus lassen sich die Zahl der desorbierten Moleküle N_{des} , der adsorbierten Moleküle N_{ad} sowie der Haftkoeffizient s in Abhängigkeit von der Adsorp-

tionsdauer t bestimmen. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der bekannten Gleichungen ^{4,5}:

$$N_{\text{des}} = \frac{n V \Delta p_{\text{des}}}{a_{\text{Ad}}} \text{ Moleküle/cm}^2, \quad (1)$$

$$N_{\text{ad}} = \frac{3,5 \cdot 10^{22}}{\sqrt{M T}} \cdot \frac{a_p}{a_{\text{Ad}}} \int_0^t [p_{\text{GI}} - p(t)] dt \text{ Moleküle/cm}^2, \quad (2)$$

* Teil der Dissertation von R. VANSELOW¹. Vorgetragen auf dem 12th Field Emission Symposium, University Park, Pa., USA, 1965.

¹ R. VANSELOW, Diss., Technische Univ. Berlin 1965.

² D. O. HAYWARD u. B. M. W. TRAPNELL, Chemisorption, Butterworths, London 1964.

³ G. EHRlich, Gen. Electric Rep. No. 63-RL-(3375 M) 1963.

⁴ J. A. BECKER u. C. D. HARTMANN, J. Chem. Phys. **57**, 156 [1953].

⁵ J. EISINGER, J. Chem. Phys. **30**, 412 [1959].