

M. A. ALMOSTER FERREIRA

M. E. FRONTEIRA E SILVA

Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa
e Física Molecular (C. E. E. N. — I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa 1



IONIZAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO DI-SULFURETO DE CARBONO POR IMPACTO ELECTRÓNICO ⁽¹⁾

Estudou-se, por espectrometria de massa, a molécula do di-sulfureto de carbono. Determinou-se o potencial de ionização do ião molecular e os potenciais de aparecimento de todos os iões monopositivos obtidos por fragmentação da molécula por impacto electrónico, sendo os valores determinados comparados com alguns dados da literatura. Para os iões CS^+ e S_2^+ encontraram-se limiares de ionização abaixo dos respectivos potenciais de aparecimento, como se demonstra por cálculos termodinâmicos, pondo-se em evidência aspectos ligados à dissociação do di-sulfureto de carbono em fase gasosa, não mencionados anteriormente.

INTRODUÇÃO

Uma propriedade de grande interesse para qualquer composto é o valor do seu potencial de ionização. Por outro lado o conhecimento dos potenciais de aparecimento dos vários iões positivos em fase gasosa a que esse composto pode dar origem, permite o cálculo de várias grandezas relacionadas com a energética do mesmo composto, tais como energias de dissociação, calores de formação da molécula e dos iões, afinidades electrónicas e outras.

Além do processo clássico que utiliza a espectroscopia óptica, outros têm sido desenvolvidos para a determinação de potenciais de ionização de moléculas e átomos e de potenciais de aparecimento de iões em fase gasosa, nomeadamente os que utilizam para a ionização o impacto electrónico, a foto-ionização e a espectroscopia de foto-electrões.

São conhecidos vários métodos para a determinação de potenciais de ionização a partir das curvas de eficiência de ionização (1) a (7), sendo os mais satisfatórios aqueles que utilizam a região da curva imediatamente acima do seu início, isto é, a parte correspondente a valores da energia dos electrões ionizantes que se situam numa zona de cerca de 2 a 3 eV acima do potencial de aparecimento do ião. Mais recentemente foi desenvolvido por MORRISON (8) um método que utiliza a segunda derivada da curva de ionização experimental. Qualquer um destes métodos é usado de forma comparativa e convém notar que é susceptível de conduzir a resultados de potenciais de ionização ligeiramente mais elevados que os valores espectroscópicos. De facto, a ionização por bombardeamento de electrões corresponde a uma transição vertical (9) podendo por isso conduzir a uma transição para um nível vibracional acima do nível mais baixo permitido para o ião no seu estudo fundamental, enquanto que os valores espectroscópicos dos potenciais de ionização dos gases geralmente utilizados como referência dizem respeito a transições adiabáticas (10), ou seja, entre os níveis vibracionais mais baixos da molécula (ou átomo) e do respectivo ião, ambos no estado fundamental.

Todos os processos atrás mencionados têm sido aplicados à molécula do di-sulfureto de carbono (11)

(¹) Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa, em Abril de 1970.

a (14) mas, apesar deste composto ter sido objecto de considerável estudo dos fenómenos da sua ionização e dissociação em fase gasosa, os dados encontrados na literatura são bastante incompletos. No presente trabalho apresentam-se resultados relativos aos potenciais de ionização e de aparecimento de todos os iões monopositivos a que a molécula pode dar origem quando bombardeada com electrões, pondo-se em evidência aspectos ligados à dissociação do CS_2 em fase gasosa não mencionados anteriormente.

PARTE EXPERIMENTAL

Traçaram-se as curvas de ionização dos iões CS_2^+ , CS^+ , S_2^+ , C^+ e S^+ provenientes do sulfureto de carbono, usando um espectrómetro de massa do tipo MS2-SG que dispõe de condições que permitem

que ambos os picos, o do ião em estudo e o do ião do gás raro presente, desaparecessem.

Cada conjunto de determinações necessárias para o traçado duma curva de ionização foi repetido pelo menos três vezes. Os limites de incerteza apresentados traduzem a reprodutibilidade dos valores calculados para os potenciais de aparecimento a partir das curvas de ionização, ou seja, representam desvios relativos a um valor médio.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As curvas de ionização obtidas para o ião molecular CS_2^+ e para os iões C^+ e S^+ apresentam-se com o aspecto habitualmente encontrado para processos de ionização normais, pelo menos dentro dos limites de energia estudados, quer dizer, desde o «limiar», ou valor mínimo de energia para

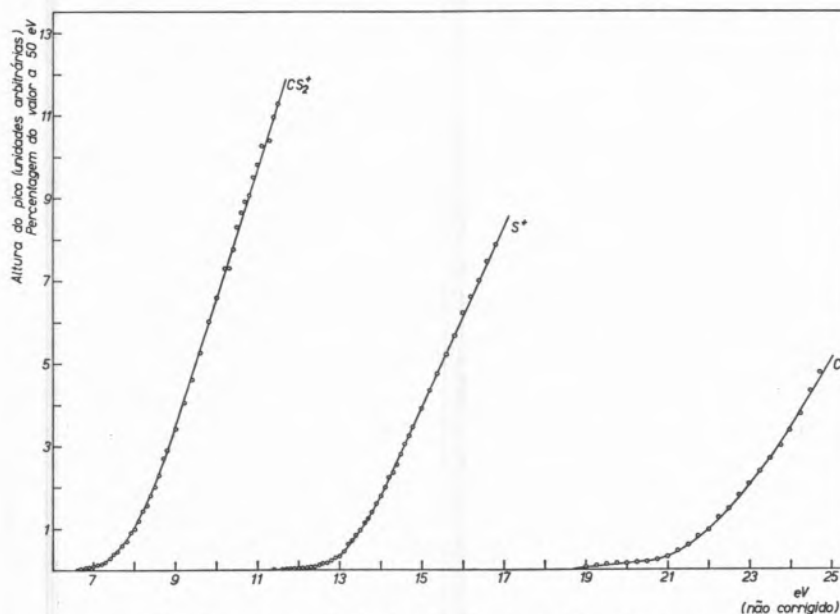


Fig. 1 — Curvas de ionização dos iões CS_2^+ , CS^+ e S^+ .

a determinação de potenciais de ionização, por ser possível fazer baixar a energia dos electrões ionizantes até valores suficientemente baixos.

Para qualquer dos iões foi usado como referência um gás raro cuja curva de ionização foi traçada simultaneamente com a do ião em estudo, tendo sido ajustadas previamente as pressões do di-sulfureto de carbono e do gás raro de modo a darem a mesma altura de picos a 50 eV.

Fez-se baixar gradualmente a energia dos electrões de 0,1 eV em 0,1 eV, desde cerca de 20 eV até

a qual o ião se forma até cerca de 5 eV acima desse valor. Essas curvas, obtidas no presente trabalho, encontram-se reunidas na fig. 1.

Outro tanto se não pode dizer das curvas de ionização dos iões CS^+ e S_2^+ apresentadas na fig. 2, conjuntamente com a do ião Ar^+ do argon. As duas primeiras apresentam características especiais, análogas entre si, com inflexões nítidas, no valor de alguns electrões volt acima do seu início, o qual foi por nós detectado para energias dos electrões bombardeantes muito mais baixas do que as que

são mencionadas na literatura, para qualquer dos processos de ionização a que o di-sulfureto de carbono tem sido sujeito.

Notemos antes de mais que, o facto das respectivas curvas de ionização apresentarem características análogas leva a admitir que o processo de

não pode ser obtido por simples cisão de uma ligação, tal como acontece com o ião CS^+ . É pouco provável que o S_2^+ seja um ião de rearranjo visto que a pressão na fonte de iões não é suficientemente elevada para favorecer esse processo, pelo menos em proporção que explique a sua abun-

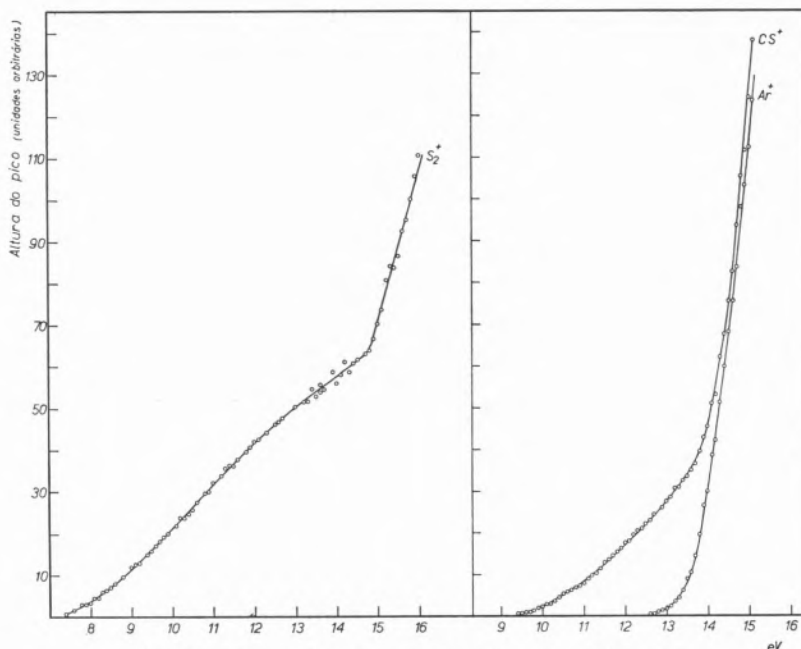


Fig. 2 — Curvas de ionização dos iões S_2^+ , CS^+ e Ar^+ .

formação destes dois iões deve obedecer a mecanismos análogos. No entanto, dado que a estrutura do di-sulfureto de carbono no seu estado fundamental é linear, da forma $\text{S} = \text{C} = \text{S}$, o ião S_2^+ , cuja abundância relativa no espectro de massa do sulfureto de carbono é pequena mas não desprezável, como se pode ver pela observação da tabela I,

Tabela I

Abundância relativa dos iões monopositivos di-sulfureto de carbono, normalizadas para o valor 100 do ião molecular

m/e	Ião	Abundância relativa
12	C^+	0,78
32	S^+	10,70
44	CS^+	13,68
64	S_2^+	1,27
76	CS_2^+	100,00

dância. Uma hipótese mais provável para explicar a sua formação consiste em admitir que, por impacto electrónico, a molécula neutra, ou o ião molecular, passaram a ter uma estrutura cíclica, havendo desse modo a possibilidade de se formarem os iões CS^+ e S_2^+ , embora com probabilidades diferentes. O facto do ião CS^+ ser muito mais abundante que o ião S_2^+ indicaria uma probabilidade menor de cisão de duas ligações C-S do que de uma ligação C-S e outra S-S, esta necessariamente muito mais fraca do que a primeira. A favor desta hipótese o facto de HERZBERG (10) mencionar que a estrutura do di-sulfureto de carbono num estado excitado não é linear mas angular, o que poderia favorecer a passagem de uma estrutura linear a uma estrutura em anel quando o composto é submetido à acção de electrões que possuem uma energia considerável.

Fazendo os diagramas semilogarítmicos das curvas de ionização, isto é, o gráfico do logaritmo da intensidade de um pico em função da energia dos

electrões ionizantes, observa-se, para o caso dos iões CS^+ e S_2^+ , que resultam curvas que parecem corresponder à sobreposição de duas outras, como pode ver-se pelas figs. 3 e 4, pelo que há possibilidade de determinar dois valores diferentes correspondentes a limiares de ionização distintos, em qualquer dos dois casos.

A fim de determinar a energia correspondente a esses limiares, consideraram-se independentemente os dois ramos de cada uma das curvas, aplicando a cada um o método de determinação de potenciais de aparecimento considerado mais conveniente.

Para o ião CS^+ foi tido em atenção o facto de que na respectiva curva semilogarítmica, existem duas zonas correspondentes ao início de cada um dos dois processos em estudo em que há paralelismo com a curva semilogarítmica do gás raro utilizado como gás calibrador, como se pode observar na fig. 3. Não houve dificuldade em recorrer aos métodos semilogarítmicos para calcular os potenciais de aparecimento, tendo-se verificado depois que os valores obtidos por esse processo estavam de acordo com os que podiam ser calculados pelo método da diferença extrapolada, aplicada a cada

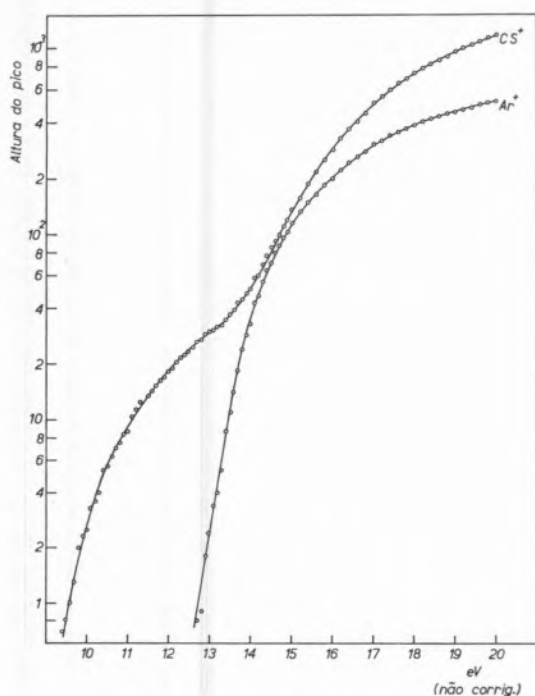


Fig. 3 — Diagrama dos logaritmos das alturas dos picos CS^+ e Ar^+ (gás de referência) em função da energia dos electrões.

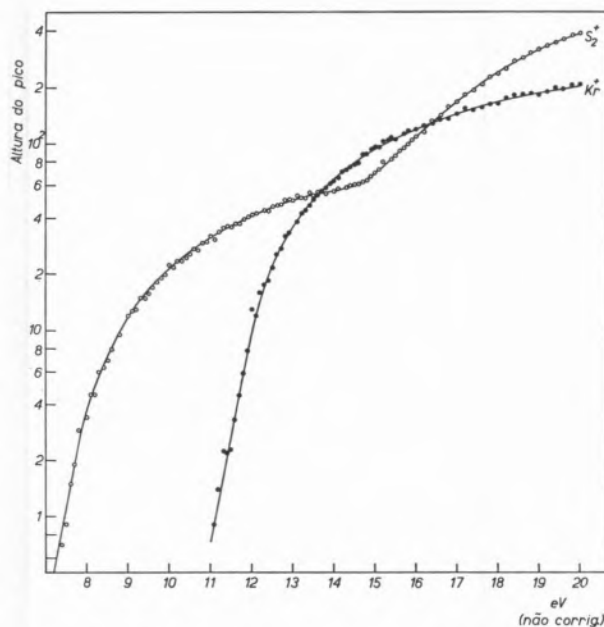


Fig. 4 — Diagrama dos logaritmos das alturas dos picos do ião S_2^+ e Kr^+ (gás de referência) em função da energia dos electrões.

uma das duas porções da curva de ionização em que há inclinações diferentes.

Quanto ao ião S_2^+ , conforme se pode observar pela respectiva curva semilogarítmica apresentada na fig. 4, só é possível recorrer aos métodos semilogarítmicos na parte inicial da curva e, aí, com grande segurança, dado que há uma porção apreciável da mesma que se apresenta paralela à do gás raro. Por isso se recorreu ao método de LOSSING (4) para calcular os valores mais baixos do limiar de ionização relativos a este ião. Quanto aos valores mais altos foram obtidos directamente das próprias curvas de ionização, uma das quais está representada na fig. 2, pelo método de extrapolação linear, utilizando o kripton como gás calibrador da escala de energias. Recorreu-se também a este método para calcular o valor do primeiro limiar verificando-se estar em boa concordância com os valores encontrados pelo método semilogarítmico.

Os valores obtidos encontram-se reunidos na tabela II, conjuntamente com os encontrados para os potenciais de aparecimento dos outros iões mencionados.

As curvas de ionização do ião CS^+ obtidas por impacto electrónico e por foto-ionização por

MOMIGNY e DELWICHE (11) e por foto-ionização por DIBELER (13) não apresentam o ramo encontrado por nós abaixo do potencial de ionização que foi observado a cerca de 15 eV. Estes autores não fizeram também quaisquer determinações para o ião S_2^+ , pelo que não é possível estabelecer qualquer comparação para este ião. Contudo os valores por nós encontrados são previstos por CUTHBERT e colaboradores (14) usando, porém, um processo de espectrometria sequencial, e não simples impacto electrónico.

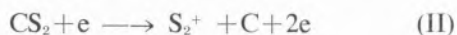
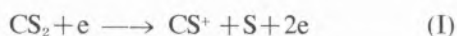
Por sua vez ELAND e DANBY (15) só apresentam resultados relativos ao ião molecular CS_2^+ e não a quaisquer outros iões fragmentos do di-sulfureto de carbono.

Tabela II

Calores de formação dos iões CS^+ e S_2^+

Ião	P.I. ou P.A. (eV)
CS_2^+	$10,09 \pm 0,03$
CS^+	$15, 6 \pm 0, 1$ $12, 5 \pm 0, 1$
S_2^+	$14, 9 \pm 0, 3$ $10, 2 \pm 0, 1$
C^+	$20, 0 \pm 0, 1$
S^+	$14,76 \pm 0,05$

Tentando interpretar os dois pares de valores de potenciais de aparecimento obtidos tanto para o ião CS^+ como para o ião S_2^+ , se eles correspondessem a dois estados excitados diferentes do ião, então o valor mais baixo deveria ser o verdadeiro potencial de aparecimento, correspondendo a um processo do tipo:



Contudo, usando os valores termoquímicos (16) dos calores de formação CS_2 , C e S, e considerando o potencial de aparecimento como a variação de entalpia do processo acima mencionado, se se calcular o calor de formação dos iões CS^+ e S_2^+ admitindo que os potenciais de aparecimento correspondem aos limiares de ionização mais baixos, verifica-se não haver concordância entre os valores

calculados e os respectivos valores termoquímicos (16) e (17). Refazendo os cálculos e admitindo que o processo acima mencionado corresponde aos limiares de ionização mais elevados, a concordância é boa entre os valores calculados e os valores termoquímicos dos calores de formação dos iões CS^+ ou S_2^+ , respectivamente. Isso leva a concluir que os verdadeiros potenciais de aparecimento destes iões se situam realmente numa zona de energias à volta dos 15 eV. Como consequência o aparecimento de iões CS^+ e S_2^+ a energias mais baixas deve ser devido a um processo diferente daquele que se observa a energias mais elevadas, e os valores respectivos não correspondem a verdadeiros potenciais de aparecimento.

Tabela III

Potenciais de ionização e de aparecimento dos iões monopositivos do di-sulfureto de carbono

Ião	Val. calculados		Val. termodinâmicos
	Limiares de ionização (eV)	ΔH_f° (eV mole ⁻¹)	ΔH_o° (eV mole ⁻¹)
CS^+	15,6	14,0	14,3
	12,5	21,0	
S_2^+	14,9	8,9	9,6
	10,2	14,1	

O calor de formação do ião CS^+ foi calculado subtraindo ao valor do potencial de aparecimento considerado, o calor de formação do enxofre e adicionando o calor de formação do di-sulfureto de carbono, isto é, a partir da seguinte expressão aplicada à equação (I).

$$PA(CS^+) \equiv \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(CS^+) + \Delta H_f^\circ(S) - \Delta H_f^\circ(CS_2)$$

Para calcular o calor de formação do S_2^+ recorreu-se a uma expressão análoga, relativa à equação (II). Os valores calculados e os valores termodinâmicos correspondentes encontram-se reunidos na tabela III.

O valor 15,6 eV por nós encontrado para o potencial de aparecimento do ião CS^+ é um pouco mais baixo que o de DIBELER, que é 16,16 eV e que usou foto-ionização para o calcular. Tal como já

foi mencionando atrás, dado que foi utilizado por nós um método por impacto electrónico o nosso valor deveria ser pelo contrário mais elevado. MOMIGNY e DELWICHE contudo, apresentam dois valores muito próximos: um, 16,15 eV que corresponde ao de DIBELER e outro mais baixo 15,35 eV que corresponde ao encontrado no presente trabalho, interpretando este como sendo devido à formação de um par de iões, isto é, à formação de CS⁺ conjuntamente com S⁻. Note-se porém que, dado o valor da afinidade electrónica do enxofre, e se o valor de DIBELER é o verdadeiro potencial de ionização do ião CS⁺, a formação do par de iões terá de ser observada a uma energia mais baixa do que 15,35 eV, a menos que ela seja acompanhada de um excesso de energia, difícil de explicar, a não ser que o ião CS⁺ se encontre num estado excitado.

O aparecimento dos iões CS⁺ e S₂⁺ um pouco acima do potencial de ionização do di-sulfureto de carbono merece também a nossa atenção. Poderia talvez ser explicado por processos de predissociação.

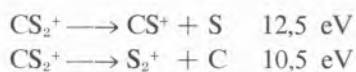
De acordo com os trabalhos de CHUPKA (18) sobre a interpretação de potenciais de ionização, quando um gás é bombardeado com electrões o que realmente se mede quando se traça uma curva de ionização é a quantidade relativa dos vários iões presentes alguns microsegundos após o impacto electrónico. Um espectrómetro de massa é capaz de detectar fenómenos de predissociação mesmo que eles necessitem de cerca de 10⁻⁵ segundos para serem observados, tempo elevado quando se considera que o mesmo fenómeno pode ser observado por espectroscopia de absorção dentro de 10⁻¹¹ segundos. Portanto a espectrometria de massa pode detectar fenómenos de predissociação que podem passar despercebidos em espectroscopia de absorção.

A formação dos iões CS⁺ e S₂⁺ a baixas energias poderia explicar-se por um fenómeno deste tipo. Na realidade pode acontecer que, como consequência do impacto electrónico sobre a molécula do di-sulfureto de carbono, esta seja excitada para um nível vibracional elevado do estado fundamental do ião pai, de modo a ficar acima do primeiro limite de dissociação, permitindo assim que se verifique uma predissociação (10), tal como foi

observado por HIPPLE e CONDON (19) para o caso do butano.

ELAND e DANBY (15) mostraram, por espectroscopia de foto-electrões, a existência de estados excitados do ião CS₂⁺ a 14,47 eV que correspondem a estados espectroscopicamente conhecidos, respectivamente, ²Σ_u e ²Σ_g. Por seu lado TURNER (20) refere a existência dum outro estado iónico a 12,36 eV que parece corresponder ao estado ²I_u, o qual, porém, não é conhecido espectroscopicamente. Qualquer um destes estados poderia levar à formação dos iões CS⁺ e S₂⁺ à custa duma predissociação. Bastaria portanto que houvesse uma transição vertical para um estado excitado do ião molecular de modo a ele ficar com uma energia próxima do valor para o qual a curva (ou superfície) de energia potencial do estado fundamental do ião se cruzasse com uma curva (ou superfície) repulsiva do mesmo, sendo permitida uma transição não radiactiva para este estado, que iria conduzir a uma dissociação, a energia mais baixa do que a que corresponde ao limite de dissociação da molécula em dois fragmentos. Este processo pode conduzir à formação de iões com uma energia cinética considerável, tal como é posta em evidência por CHUPKA (18).

Admitindo então que a formação dos iões nesta zona de energias pode ser traduzida pelos seguintes esquemas:



se agora se calcularem de novo os calores de formação dos iões CS⁺ e S₂⁺ supondo que a variação de entalpia do processo corresponde às energias indicadas, encontra-se para o ião CS⁺ um valor mais elevado que o valor termoquímico já mencionado, podendo a diferença ser atribuída a um excesso de energia, por exemplo, sob a forma de energia cinética. Para o ião S₂⁺ o valor calculado e o valor termoquímico coincidem praticamente, pois a diferença entre os dois é da ordem de grandeza dos erros experimentais.

Para verificar a existência de uma predissociação, será necessário conhecer a posição relativa exacta das superfícies de energia potencial para o CS₂ e para o CS₂⁺, cujo estudo não está ainda feito.

Mas dado que em prosseguimento da investigação da ionização e dissociação em fase gasosa do di-sulfeto de carbono por impacto electrónico, foram observadas várias transições meta-estáveis (21), cujo estudo está em vias de conclusão, deve ser possível, muito em breve, dispor de dados suficientes que eventualmente permitam decidir sobre a interpretação a dar ao aparecimento dos iões CS^+ e S_2^+ a energias tão baixas como as que foram observadas no presente trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. Smith, P. T., *Phys. Rev.* **36**, 1293 (1930).
2. Honig, R. E., *J. Chem. Phys.*, **16**, 105 (1948).
3. Warren, J. W., *Nature*, **165**, 810 (1950).
4. Lossing, F. P., Tickner, A. W. e Bryce, W. A., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1254 (1951).
5. Fox, R. E., Hickam, W. M., Kjeldaas, T. e Grove, D. J., *Phys. Rev.*, **84**, 859 (1951).
6. Smyth, H. D., *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, **102**, 283 (1922).
7. Clark, E. M., *Can. J. Phys.*, **32**, 764 (1954).
8. Morrison, J. D., *J. Chem. Phys.*, **39**, 200 (1963).
9. Beynon, J. H., «Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry», Elsevier Pub. Company, London, 1960.
10. Herzberg, G., «Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules», Van Nostrand, New Jersey, 1967.
11. Momigny, J. e Delwiche, J., *J. Chem. Phys.*, **65** (7), 1213 (1968).
12. Collin, J. E. e Natalis, P., *J. Mass Spectr. Ion Phys.*, **1** (2), 121 (1968).
13. Dibeler, V. H. e Walker, J. A., «Advances in Mass Spectrometry», Vol. 4, Ed. E. Kendrick, The Institute of Petroleum, London, 1968.
14. Cuthbert, J. et al., *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)*, Ser. 2, **1** (1), 62 (1968).
15. Eland, J. H. D. e Danby, C. J., *J. Mass Spectr. Ion Phys.*, **1**, 111 (1968).
16. Vedenejev, V. I., Gurvich, L. V., Kondratiev, V. N., Medvedev, V. A. e Frankevich, Y. L., «Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities», Edward Arnold, London, 1966.
17. Franklin, J. L., Dillard, J. G., Rosenstock, H. M., Herron, J. T., Draxl, K. e Field, F. H., «Ionization Potentials Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions», NSRDS-NBS 26, Washington, D. C., 1969.
18. Chupka, W. A., *J. Chem. Phys.*, **10** (1), 191 (1959).
19. Hipple, J. A. e Condon, E. U., *Phys. Rev.*, **68**, 54 (1945).
20. Turner, D. W. e May, D. P., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1156 (1967).
21. Ferreira, M. A. Almoester, Trabalho a publicar.

ABSTRACT

The molecule of carbon disulphide is studied by mass spectrometry. The ionization potential of the molecular ion and the appearance potentials of all single charged fragment ions are determined by an electron impact process, and compared with some already known values. For the ions CS^+ and S_2^+ thresholds of ionization were found which are lower than the corresponding appearance potentials, as shown by thermodynamic calculations. Some aspects connected with the dissociation of carbon disulphide in gaseous phase which have not been mentioned before are discussed.