

M. A. ALMOSTER FERREIRA

Faculdade de Ciências
Lisboa-2

^e
Laboratório Calouste Gulbenkian
de Espectrometria de Massa (C. E. E. N.-I. A. C.)

M. LOURDES COSTA

Laboratório Calouste Gulbenkian
de Espectrometria de Massa (C. E. E. N.-I. A. C.)



IMPACTO ELECTRÓNICO NO OXI-SULFURETO DE CARBONO: POTENCIAIS DE APARECIMENTO DE IÕES POSITIVOS, CALORES DE FORMAÇÃO E ENERGIAS DE DISSOCIAÇÃO ⁽¹⁾

Em sequência de estudos sobre a ionização por impacto electrónico de moléculas triatómicas em fase gasosa, apresentam-se resultados relativos aos iões positivos mais relevantes do espectro de massa do oxi-sulfureto de carbono estudados entre 10 e 20 eV de energia dos electrões ionizantes. Faz-se a interpretação das curvas de ionização respectivas, determinam-se potenciais de aparecimento de iões, alguns ainda não conhecidos da literatura, e calculam-se energias de dissociação tanto para a molécula como para o ião molecular. Consideram-se vários processos de formação de pares de iões relacionados com a fragmentação do ião molecular.

1 — INTRODUÇÃO

As curvas de eficiência de ionização dos iões positivos obtidos quando se submete um gás à acção ionizante dum feixe de electrões ou de fotões, em atmosfera rarefeita, apresentam muitas vezes uma estrutura, cuja interpretação permite melhor compreensão das consequências da interacção de partículas elementares com a matéria.

Certos pormenores das curvas de ionização obtidas por impacto electrónico ou fotónico evidenciam transições entre diferentes estados electrónicos. A estrutura fina dessas mesmas curvas para moléculas diatómicas, dada a devida atenção ao facto de que o feixe ionizante não é, geralmente, mono-energético, pode ser relacionada com as probabilidades de Franck-Condon para transições entre estados vibrónicos. Problemas relacionados com a ionização múltipla, a ionização dissociativa, e a proximidade dos níveis de energia, aliados a factores de natureza instrumental, tornam porém, muitíssimo difícil, a interpretação das curvas de ionização para grandes moléculas, pelo que este tipo de estudo é geralmente limitado a moléculas contendo pequeno número de átomos.

MORRISON (1) sugere um meio prático para verificar se a estrutura observada nas curvas de ionização é significativa ou é o resultado de artefactos fortuitos. Segundo este autor, a probabilidade de ionização directa duma molécula por impacto electrónico, varia linearmente com o excesso da energia dos electrões acima do valor mínimo necessário para provocar o aparecimento do ião, enquanto que a probabilidade de ionização por impacto fotónico é constante a partir desse limiar, o que leva a admitir que o integral da curva de fotoionização para um dado ião deverá apresentar uma forma análoga à curva de ionização respectiva obtida por impacto electrónico. Sempre que tal aconteça a estrutura observada tem significado real.

A espectroscopia de fotoelectrões, método desenvolvido por TURNER (2), em que se analisa a energia dos electrões arrancados ao gás em estudo pela risca de ressonância do hélio, por exemplo, constitui um precioso auxiliar deste tipo de estudo, visto que fornece resultados que são equivalentes a uma curva de fotoionização em que tivessem sido eliminados todos os fenómenos de auto-ionização (3).

(1) Subsidiado pelo Projecto de Investigação (I.A.C.) TLF 2

Outro tipo de informação pode também ser sugerido pela análise das curvas de ionização, nomeadamente sobre reacções secundárias em que o impacto electrónico ou fotónico não é o factor último determinante dum processo. A maior parte das conclusões desta natureza são apoiadas em conhecimentos obtidos por outros meios, sobretudo por via termoquímica.

Na literatura encontram-se numerosas referências ao potencial de ionização do oxi-sulfureto de carbono, sendo o valor desta grandeza calculado recorrendo à espectrometria de massa de impacto electrónico, à fotoionização, à espectroscopia de fotoelectrões ou à espectroscopia de absorção (4 a 10). Nenhum destes autores menciona, porém, qualquer resultado relativo aos iões positivos ou negativos que resultam da dissociação da molécula em fase gasosa, excepto DIBELER e WALKER (6) que se limitaram a calcular o potencial de aparecimento do ião S^+ .

No presente trabalho faz-se o estudo pormenorizado das curvas de ionização dos iões positivos mais relevantes do espectro de massa por impacto electrónico do oxi-sulfureto de carbono. Os resultados apresentados constituem parte duma investigação geral sobre os processos de ionização em fase gasosa por impacto electrónico de moléculas triatómicas de estrutura similar (11 a 14), e de outras pequenas moléculas (15, 16).

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Os dados experimentais foram obtidos num espectrómetro de massa, de simples focagem, modelo MS 2-SG da A. E. I., devidamente equipado para fazer determinações de potenciais de aparecimento de iões, no qual a energia dos electrões ionizantes pode atingir valores tão baixos quanto necessário. Para cada ião estudado calibrou-se a escala de energias dos electrões por meio de um gás raro convenientemente escolhido, e que foi introduzido simultaneamente com a amostra em estudo. Essa calibração torna-se necessária para cada ião, devido a que, por razões de ordem experimental, a câmara de ionização dum espectrómetro de massa não é uma região equipotencial (17 a 20). As pressões da amostra e do gás calibrador no sistema de admissão do aparelho, foram ajustadas de modo

que as alturas dos picos do ião em estudo e do ião do gás raro fossem iguais para uma energia nominal dos electrões de 50 eV. Seguidamente mediu-se a variação da abundância de cada ião, traduzida por uma corrente iónica, em função da energia dos electrões bombardeantes. Esta foi sendo variada de maneira gradual, sofrendo decréscimos da ordem de 0.10 eV, o que foi possível controlar com rigor por meio de um voltímetro digital ligado ao espectrómetro de massa.

Para a maior parte dos iões estudados só se utilizou a parte da curva correspondente a energias de 5 a 10 eV acima do mais baixo limiar detectado, por ser a que interessa para o presente estudo (21). Os resultados obtidos experimentalmente podem ser observados através das figs. 1 a 4 onde estão representadas curvas de ionização de iões estudados. As figs. 5 a 7 correspondem à variação do logaritmo da altura dum pico (normalizada para a altura a 50 eV) em função da energia dos electrões, para o ião em estudo e para o gás raro usado como padrão.

A partir dessas curvas procedeu-se ao cálculo do potencial de aparecimento dos iões, recorrendo em cada caso ao método mais conveniente (21), e, a partir dele, foram calculados calores de formação de iões (22) e energias de dissociação tanto para a molécula como para o ião molecular. Para o cálculo do potencial de aparecimento de alguns iões foi necessário recorrer ao método de HONIG (23, 24), método muito rigoroso que implica o conhecimento da temperatura do filamento emissor de electrões na câmara de ionização, a qual não é susceptível de ser medida directamente. Com base no próprio método foi essa temperatura calculada, recorrendo a um conjunto de gases raros, cujos potenciais de ionização são conhecidos. Traçando, para cada caso, o gráfico da variação do logaritmo da intensidade do feixe iónico em função da energia dos electrões, obtém-se uma curva cuja parte inicial é uma recta de inclinação igual a $2/3 KT$ em que K é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta do filamento (13, 24) nas condições de operação do aparelho, o que permite calcular essa temperatura. Realizaram-se quatro ensaios diferentes, dois com argon e dois com cripton, encontrando-se o valor médio de 2760 °K para a temperatura do filamento com o qual se obtiveram todos os dados experimentais.

3 — INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

3.1 — IÃO COS^+

O potencial de aparecimento deste ião, considerado como o potencial de ionização da molécula, foi determinado pelo método semilogarítmico de LOSSING (25), pelo método da tangente crítica de HONIG (23, 24), e pelo método da diferença extrapolada de WARREN (26), encontrando-se, respectivamente, os valores 11,3, 11,4 e 11,3 eV. Estes são ligeiramente mais elevado que os obtidos por espectroscopia de absorção ou por fotoionização, o que se explica pelo facto da ionização por impacto electrónico obedecer ao princípio de Franck-Condon sendo sempre observadas transições verticais que

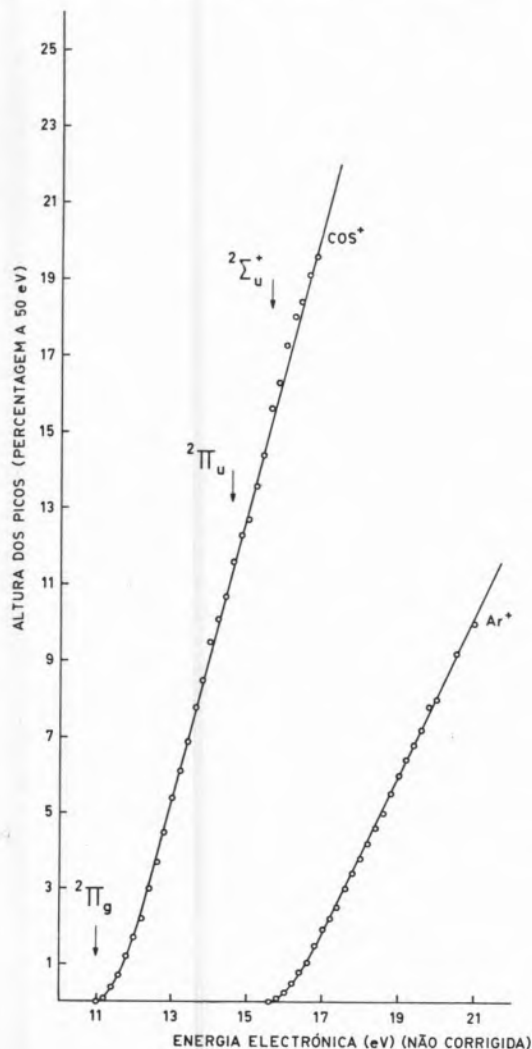


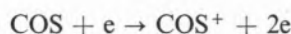
Fig. 1

Curvas de eficiência de ionização dos iões COS^+ e Ar^+ .

podem corresponder a transições para níveis vibracionais do ião molecular acima do fundamental. Disso resulta que os potenciais de ionização determinados por impacto electrónico possam ser alguns décimos de electrão-volt mais elevados que os observados por espectroscopia de absorção.

Na curva de ionização deste ião apresentada na fig. 1 pode encontrar-se evidência dos limiares de ionização correspondentes aos estados electrónicos $^2\Pi_u$ e $^2\Sigma_u^+$ atribuídos por TURNER (8) a este ião, respectivamente, 3,9 e 4,88 eV acima do primeiro limiar de ionização. De acordo com a descrição de MULLIKEN dos orbitais moleculares do COS (27), a remoção de um electrão dos orbitais π_g , π_u , σ_u e σ_g conduz, respectivamente aos estados electrónicos do ião $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$, $^2\Sigma_u^+$ e $^2\Sigma_g^+$. Os três primeiros destes estados foram detectados facilmente, mas qualquer outro estado superior deve provavelmente dissociar-se dando iões fragmentos num tempo inferior ao tempo de residência do ião na câmara de ionização.

Admitindo que o potencial de ionização do oxi-sulfureto de carbono corresponde à variação de entalpia da reacção



se se lhe adicionar o calor de formação do composto que se encontra tabelado (29), obtém-se o calor de formação do ião COS^+ , para o qual se encontrou um valor médio de 228 kcal. mole⁻¹. A ligeira diferença relativamente ao valor termoquímico tabelado está justificada acima.

3.2 — IÃO CS^+

Para este ião ao contrário do que aconteceu com os restantes, o argon não foi utilizado como gás de referência visto que as respectivas curvas de ionização se cruzavam próximo do seu início. Por isso se usou o cripton como gás calibrador.

A observação da curva de eficiência de ionização deste ião apresentada na fig. 2, mostra várias descontinuidades que correspondem, muito provavelmente, a diversos processos além da simples fragmentação da molécula como consequência do impacto electrónico. Recorrendo a dados termodinâmicos conhecidos procurou-se fazer a sua interpretação.

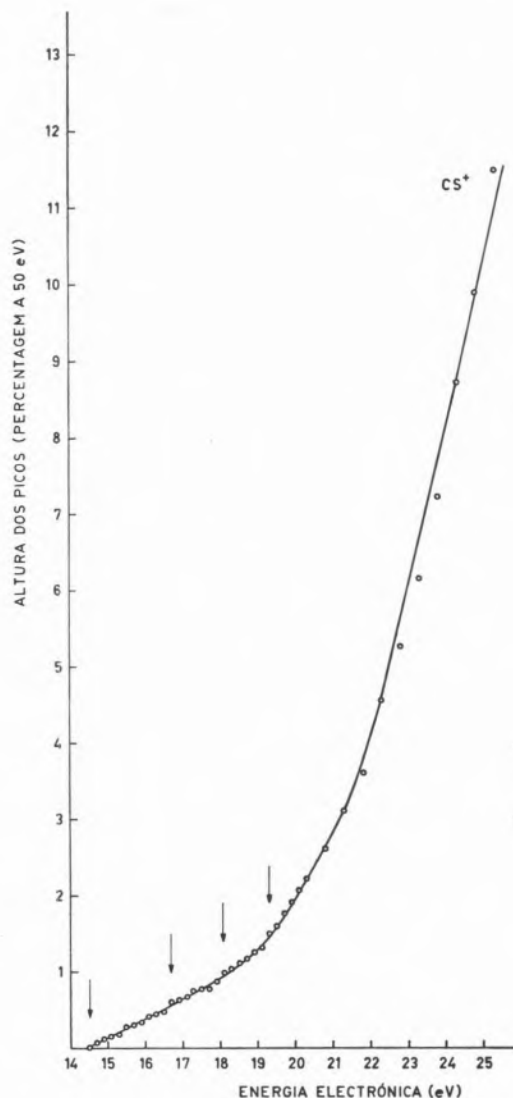
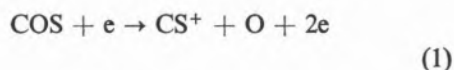


Fig. 2

Curva de eficiência de ionização do ião CS^+ . A escala de energias está corrigida em relação ao potencial de ionização do cripton.

Na curva de ionização deste ião foi determinado um primeiro limiar de ionização a 14,45 eV, que é muito inferior ao valor teórico do potencial de aparecimento do ião CS^+ , formado pelo processo



e calculado a partir de (28)

$$PA(CS^+) = \Delta H_f^\circ(CS^+) + \Delta H_f^\circ(O) - \Delta H_f^\circ(COS)$$

considerando todos os intervenientes na reacção no estado fundamental. O valor obtido foi de

18,2 eV. Pode pois concluir-se imediatamente que o valor experimental de 14,45 eV não corresponde à energia necessária ao processo indicado pela equação 1 que é aquele que define o potencial do aparecimento do ião CS^+ .

Outros limiares de ionização podem ser observados a cerca de 16,7, 18,1 e 19,4 eV, aos quais é possível dar uma interpretação, começando por admitir que, logicamente, o limiar detectado a 18,1 eV corresponde ao potencial de aparecimento do ião CS^+ ou seja, à energia mínima para que se observe a reacção indicada em 1.

O processo que parece iniciar-se a 16,7 eV leva a pensar na possibilidade de formação do par de iões CS^+ e O^- . Na realidade, a diferença entre 18,1 eV e 16,7 eV é da ordem de grandeza da afinidade electrónica do átomo de oxigénio, pelo que se pode admitir a formação daqueles dois iões quando a molécula é bombardeada com electrões ionizantes de 16,7 eV de energia. O limiar situado a 19,4 eV corresponde provavelmente à formação de CS^+ excitado vibracionalmente juntamente com o radical $O(^1D)$, necessitando, porém esta hipótese de ser comprovada.

O valor de 14,5 já mencionado, não corresponde a qualquer possibilidade conhecida de ionização directa do COS. Muito provavelmente resulta da formação do radical CS como espécie intermédia na decomposição do COS em dois fragmentos meta-estáveis como consequência do impacto electrónico, fenómeno já observado por BLANCHARD e LE GOFF (28) com outras moléculas. Essa espécie intermediária pode também resultar duma reacção heterogénia sobre o filamento da fonte de ionização, favorecida pelo facto de ele se encontrar a uma temperatura muito elevada.

Como o potencial de ionização do radical CS é menor do que o potencial de ionização do radical O, é possível, de acordo com STEVENSON (19), calcular a energia da ligação O-CS recorrendo ao potencial de aparecimento do ião CS^+ .

O cálculo dessa energia de dissociação por meio de valores termoquímicos tabelados, a partir da expressão

$$D(O-CS) = \Delta H_f^\circ(CS) + \Delta H_f^\circ(O) - \Delta H_f^\circ(COS)$$

conduz ao valor teórico de 151,35 kcal.mole⁻¹ ou 6,5 eV mole⁻¹. Se ao valor experimental 18,1 eV

atribuído ao PA (CS^+) e que se admite ser o calor da reacção



se subtrair o potencial de ionização do CS que é 11,33 (31, 32) ou 260,7 kcal.mole⁻¹, encontra-se o valor de 156,8 kcal.mole⁻¹ ou 6,7 eV mole⁻¹ para a energia de dissociação da ligação O-CS que está em bom acordo com o valor termoquímico calculado. Este resultado vem apoiar a interpretação dada à estrutura da curva de ionização do ião CS^+ , nomeadamente que o limiar de mais baixa energia à qual este ião foi observado, não corresponde ao seu potencial de aparecimento. A partir da relação

$$D(\text{O-CS})^+ \leq \text{PA}(\text{CS}^+) - \text{PI}(\text{COS})$$

obtém-se para limite superior de energia de dissociação da ligação O-CS no ião OCS^+ um valor de 6,8 eV mole⁻¹.

3.3 — IÃO CO^+

Para este ião utilizou-se o argon como gás calibrador. As duas curvas de ionização — a do ião Ar^+ e a do ião CO^+ — apresentam um primeiro limiar comum, portanto a 15,755 eV (30), potencial de ionização do argon, como se pode ver pela fig. 3.

Na curva de eficiência de ionização do ião CO^+ , há a cerca de 2 eV acima do primeiro, um outro limiar significativo, indicando a existência dum processo diferente do inicial. Dado que este valor é da ordem de grandeza da afinidade electrónica do enxofre que é 2,07 eV (30), é de admitir que à mais baixa energia do feixe ionizante corresponde a formação dum par de iões, ou seja conjuntamente com o ião CO^+ se forma o ião S^- .

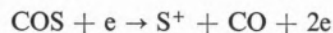
A formação do ião CO^+ segundo a reacção



só se observa quando a energia dos electrões ionizantes é 17,6 eV, sendo este por isso o potencial de aparecimento do ião, o que está de acordo com o valor teórico calculado por dados termoquímicos tabelados, segundo o processo já referido.

3.4 — IÃO S^+

O potencial de aparecimento deste ião calculado pelos métodos de WARREN e HONIG dá 13,7 eV o que permite calcular o calor da reacção



como sendo 315,9 kcal.mole⁻¹.

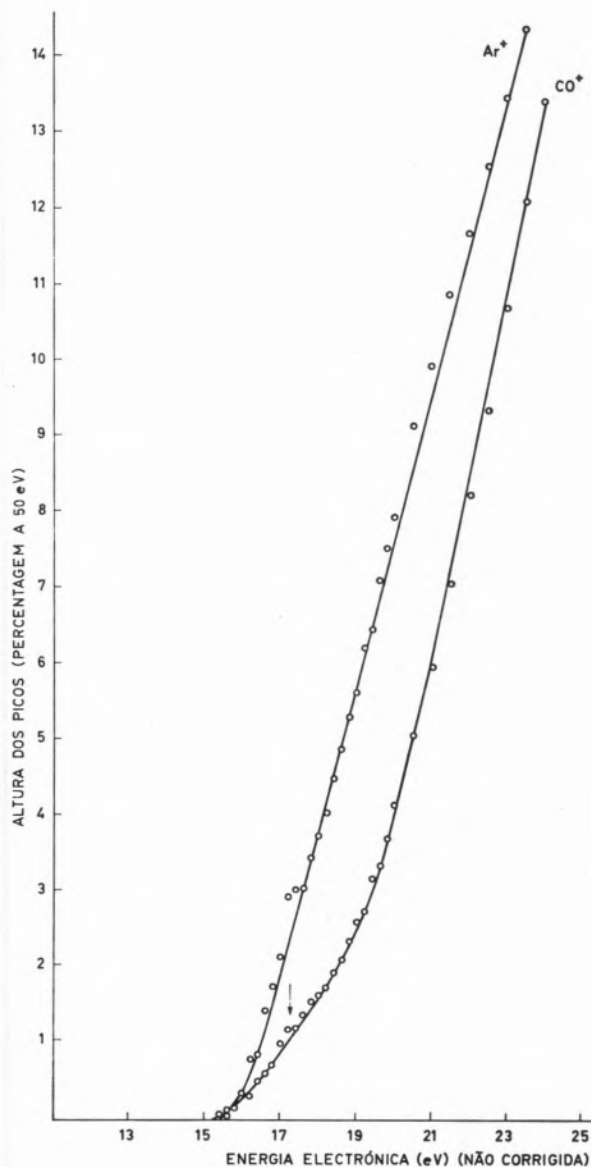


Fig. 3

Curvas de eficiência de ionização dos iões CO^+ e Ar^+ .

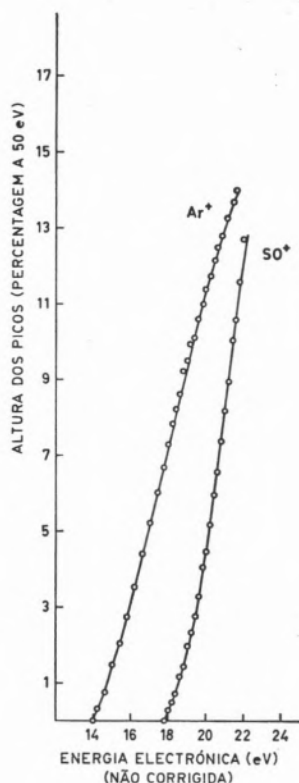


Fig. 4

Curvas de eficiência de ionização dos iões SO^+ e Ar^+ .

Como o potencial de ionização do enxofre é inferior ao do radical CO, atendendo uma vez mais à regra de STEVENSON (19), é possível utilizar o valor do potencial de aparecimento do ião S^+ para calcular a energia de dissociação S-CO. Subtraindo àquele valor o potencial de ionização (30) do átomo de enxofre que é 10,36 eV ou 238,9 kcal.mole⁻¹, encontra-se para a energia de dissociação da ligação S-CO um valor

$$D(S-CO) \leq 77 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Recorrendo aos calores de formação convenientes, encontra-se, por via termoquímica, para $D(S-CO)$ 73 kcal.mole⁻¹, o que indica que há um excesso de cerca de 4 kcal ou 0,2 eV envolvidos no processo de ionização por impacto electrónico. Este resultado confirma o valor de DIBELER (6) para o potencial de aparecimento do ião S^+ por fotoionização que é 13,65 eV.

A energia de dissociação da mesma ligação no ião molecular, determinada pela relação

$$D(S-CO)^+ \leq PA(S^+) - PI(COS)$$

tem como limite superior o valor de 2,4 eV ou 55,3 kcal.mole⁻¹.

3.5 — IÃO SO^+

Este ião apresenta uma curva de ionização muito semelhante à do argon utilizado como padrão, como mostra a fig. 4, o que permitiu calcular o seu potencial de aparecimento com o maior rigor, tanto pelo método semilogarítmico encontrando-se o valor de 19,8 eV, como pelo método de HONIG que conduziu exactamente ao mesmo resultado. Para a aplicação de ambos os métodos foram utilizadas as curvas apresentadas na fig. 7. Este resul-

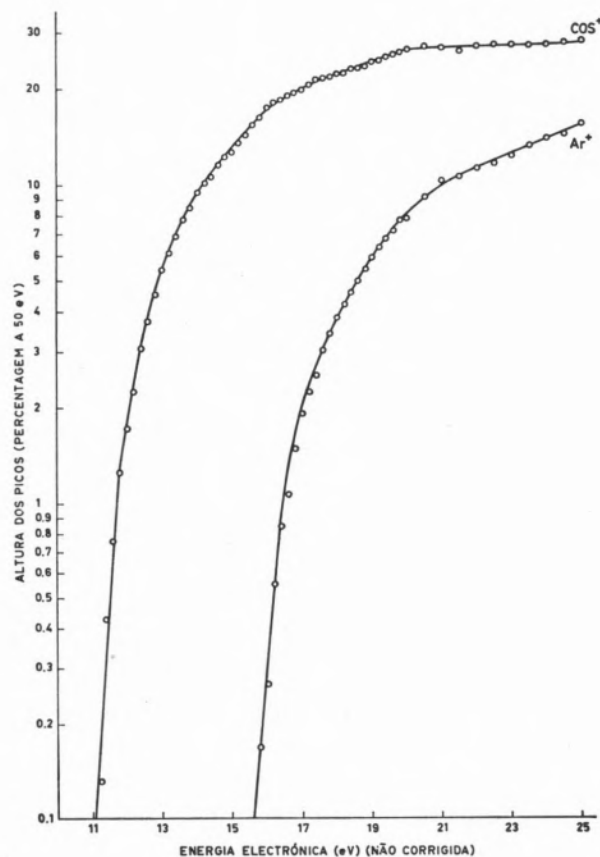


Fig. 5

Variação dos logaritmos das alturas dos picos (percentagem a 50 eV) em função da energia dos electrões ionizantes, para os iões COS^+ e Ar^+ .

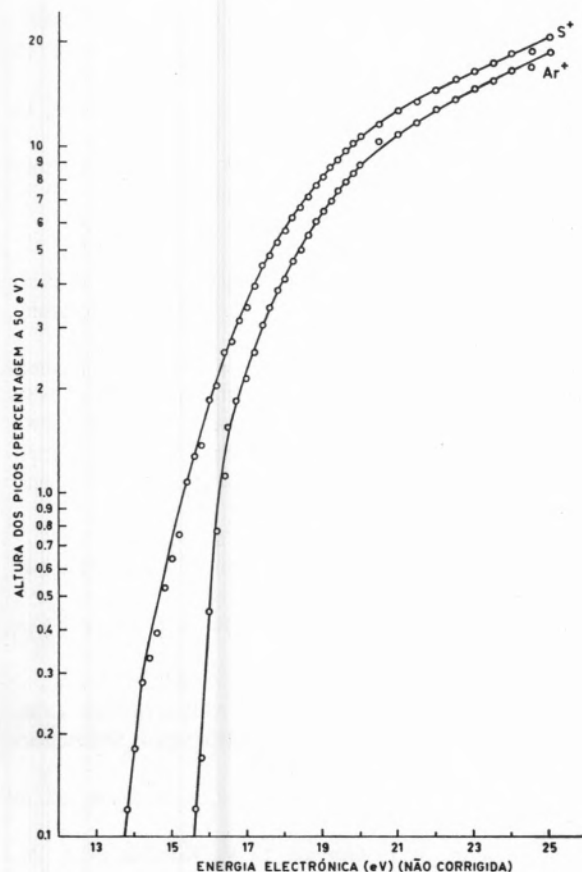


Fig. 6

Varição dos logaritmos das alturas dos picos (percentagem a 50 eV) em função da energia dos electrões ionizantes, para os iões S^+ e Ar^+ .

tado coincidiu também com o valor teórico calculado a partir de calores de formação tabelados. O ião SO^+ proveniente da ionização dissociativa do oxi-sulfureto de carbono por impacto electrónico apresenta uma curva de ionização que não sugere a possibilidade de se tratar de um ião proveniente de uma reacção secundária, não devendo por isso tratar-se de um ião de rearranjo. HERZBERG (33) atribui uma estrutura não linear à molécula excitada do oxi-sulfureto de carbono, pelo que é de admitir que em consequência do impacto electrónico a molécula passe a ter uma estrutura cíclica.

4 — CONCLUSÕES

O conjunto de conclusões tiradas dos resultados obtidos, encontra-se resumido na Tabela I.

Embora não se dispusesse de uma curva de fotoionização para o ião molecular que pudesse ajudar a

Tabela I

Resumo e interpretação dos resultados obtidos por impacto electrónico no oxi-sulfureto de carbono.

Ião	Energia do limiar observado (eV)	Interpretação
COS^+	11,3	Estado $2\Pi_g$ (Pot. Ion.)
	15,2	Estado $2\Pi_u$
	16,2	Estado $2\Sigma^+_u$
CS^+	14,5	Pirólise (?)
	16,7	$CS^+ + O^-$
	18,1	$CS^+ + O$ (Pot. Apar.)
	19,4	$CS^+ + O(1D) + En. (?)$
CO^+	15,6	$CO^+ + S^-$
	17,6	$CO^+ + S$ (Pot. Apar.)
SO^+	19,8	$SO^+ + C$ (Pot. Apar.)
S^+	13,7	$S^+ + CO$ (Pot. Apar.)

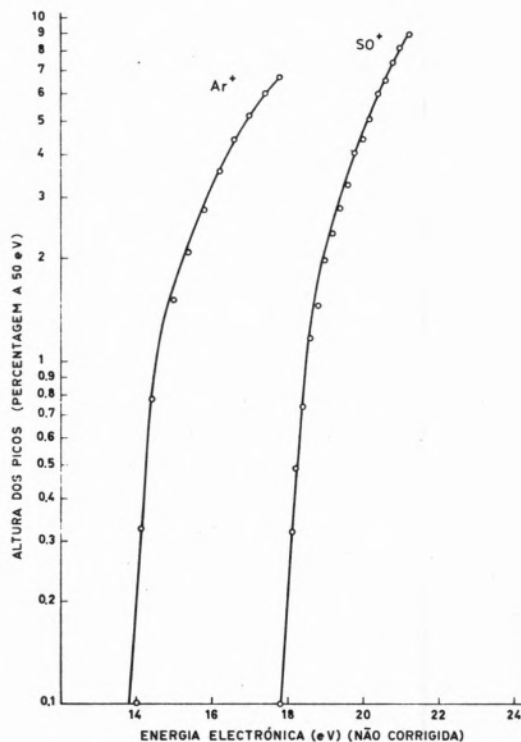


Fig. 7

Varição dos logaritmos das alturas dos picos (percentagem a 50 eV) em função da energia dos electrões ionizantes, para os iões SO^+ e Ar^+ .

confirmar a interpretação dada à estrutura observada na curva de ionização por impacto electrónico, os valores observados correspondem a dados fornecidos por espectroscopia de fotoelectrões.

O estudo dos processos relativos à formação dos iões CS^+ , CO^+ , SO^+ e S^+ , levou à determinação do potencial de aparecimento dos três primeiros, não conhecidos na literatura quando provenientes do COS, permitindo também confirmar o valor do potencial de aparecimento do ião S^+ calculado por fotoionização. Mediante alguns dos novos valores de grandezas termodinâmicas determinados, foi possível estabelecer limites superiores para a energia de dissociação das ligações O-CS e OC-S tanto para a molécula neutra como para o ião molecular. O estudo da ionização dissociativa do ião molecular por impacto electrónico, revelou-se particularmente útil no caso da fragmentação em iões CS^+ e CO^+ , em que, além de outros, são postos em evidência processos que conduzem à formação de pares de iões.

BIBLIOGRAFIA

- Morrison, J. D., *Bull. Soc. Chim. Belge*, **73**, 399 (1964).
- Turner, D. W. e Al-Jaboury, M. I., *J. Chem. Phys.*, **37**, 3007 (1962); Al-Jaboury, M. I. e Turner, D. W., *J. Chem. Soc.*, 5141 (1963).
- Momigny, J., Comunicação privada.
- Tanaka, Y., Jursa, A. S. e Leblanc, F. J., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1199 (1960).
- Turner, D. W. e May, D. P., *J. Chem. Phys.*, **45**, 471 (1966).
Turner, D. W. e May, D. P., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1156 (1967).
- Dibeler, V. H. e Walker, J. A., «Advances in Mass Spectrometry», Vol. 4, E. Kendrick, London, 1968, p. 767.
- Matsunaga, F. A. e Watanabe, K., *J. Chem. Phys.*, **46**, 4457 (1967).
- Brundle, C. R. e Turner, D. W., *J. Mass Spectrometry Ion Phys.*, **2**, 195 (1969).
- Al-Jaboury, M. I., May, D. P. e Turner, D. W., *J. Chem. Soc.*, 1180 (1965).
- Collin, J. E. e Natalis, P., *J. Mass Spectrometry Ion Phys.*, **1**, 121 (1968).
- Momigny, J., Ferreira, M. A. A. e Wankenne, H., Em publicação.
- Ferreira, M. A. A., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 22 (1967).
- Ferreira, M. A. A., *Rev. Port. Quím.*, **10**, 167 (1968).
- Ferreira, M. A. A. e Silva, M. E. F., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 70 (1970).
- Ferreira, M. A. A. e Pires, M. M., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 29 (1972).
- Santos, J. A. e Ferreira, M. A. A., «Mass Spectroscopy Group Meeting», Swansea, Setembro, 1972.
- Goggeshall, N. D., *J. Chem. Phys.*, **12**, 19 (1944).
- Hagstrum, H. D., *Rev. Sci. Instr.*, **24**, 1122 (1953).
- Beynon, J. H., «Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry», Elsevier Publishing Company, London, 1960.
- Waldron, J. D. e Wood, K., «Report of the Conference on Mass Spectrometry», Inst. Petroleum, London, 1952.
- Nicholson, A. J. C., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1312 (1958).
- Ferreira, M. A. A., «Recent Topics in Mass Spectrometry», ed. R. I. Reed, Gordon and Breach Science Publishers, London, 1971.
- Honig, R. E., *J. Chem. Phys.*, **16**, 105 (1948).
- Barfield, A. F. e Wahrhaftig, A. L., *J. Chem. Phys.*, **41**, 2947 (1964).
- Lossing, F. P., Tickner, A. W. e Bryce, W. A., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1254 (1951).
- Warren, J. W., *Nature*, **165**, 105 (1948).
- Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. e Brundle, C. R., «Molecular Photoelectron Spectroscopy», Interscience Publishers, Inc., London, 1970.
- Blanchard, L. P. e Le Goff, P., *Can. J. Chem.*, **35**, 89 (1957).
- Vedenyev, V. I., Gurvich, L. V., Kondratyev, V. N., Medvedev, V. A. e Frankevich, Y. L., «Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities», Edward Arnold, London, 1966.
- Franklin, J. L. e Dillard, J. G., «Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions», NSRDS-NBS, 26, 1969.
- Jonathan, N. et al., *Chem. Phys. Letters*, **13**, 334 (1972).
- King, G. H., Kroto, H. W. e Suffolk, R. J., *Chem. Phys. Letters*, **13**, 457 (1972).
- Herzberg, G., «Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules», Van Nostrand, New Jersey, 1967.

ABSTRACT

The study of the ionization of COS has been performed by electron impact mass spectrometry, in the range of energies between 10 and 20 eV. The interpretation of the ionization efficiency curves of the most abundant positive ions was attempted. Appearance potentials of fragment ions, not published before, have been calculated as well as other thermodynamic quantities. Several processes of ion-pair formation are considered.