

weitere wichtige Ergebnisse bekannt geworden sind. Die Methoden der Isolierung reiner tRNAs werden laufend verfeinert. Mehrere Gruppen arbeiten an der Aufklärung weiterer tRNA-Primärstrukturen. Die Synthese eines tRNA_{Hefe}^{Ala}-Cistrons^[185], also eines Stücks DNA, das einer tRNA_{Hefe}^{Ala} komplementär ist, ist beinahe vollendet. An der DNA als Matrize sollte sich mit Hilfe der RNA-Polymerase die entsprechende RNA herstellen lassen. Diese vollständig unmodifizierte tRNA ist ein interessantes Ausgangsmaterial für viele Untersuchungen, z. B. für die Aufklärung der Biosynthese und der Funktion der seltenen Nucleotide. Durch Röntgenstrukturanalyse und andere Methoden dürfte das Problem der Raumstruktur der tRNAs in absehbarer Zeit gelöst werden. Die Kenntnis der Raumstruktur wiederum wird die Untersuchung der Bindungs- und Erkennungsregionen der tRNAs erleichtern. Im Verständnis der tRNA-Funktionen außerhalb der Aminosäureübertragung allerdings und der möglichen Rolle der tRNAs bei den Regulationsvorgängen, stehen wir noch in den Anfängen.

Die tRNAs sind die kleinsten makromolekularen Werkzeuge der Proteinbiosynthese. Von den anderen

[185] N. K. Gupta, E. Ohtsuka, V. Sgaramella, H. Buchi, A. Kumar, H. Weber u. H. G. Khorana, Proc. nat. Acad. Sci. USA 60, 1338 (1968).

Nucleinsäuren der Zelle unterscheiden sie sich erheblich. Durch die Besonderheiten ihrer Struktur sind sie in der Lage, nicht nur mit den Synthetasen, sondern auch mit Ribosomen und mRNA in spezifischer Weise in Wechselwirkung zu treten. Es sind „Nucleinsäuren, die die Rolle eines Proteins zu spielen versuchen“^[186].

Ihrer Molekülgröße nach befinden sich die tRNAs gerade noch in einem Bereich, der einer genauen Analyse mit den heutigen physikalischen, chemischen und biochemischen Methoden zugänglich ist. Daher besteht die Hoffnung, daß am Beispiel der tRNAs einige grundsätzliche Probleme gelöst werden können, so die Frage nach den Zusammenhängen von Nucleinsäure-Struktur und -Funktion und das Problem der Nucleinsäure-Protein-Wechselwirkungen.

Im vorliegenden Aufsatz wurden mehrfach Arbeiten erwähnt, an denen der Autor und seine Arbeitsgruppe beteiligt waren. Den Mitarbeitern und Kollegen sei an dieser Stelle herzlich für die gute Zusammenarbeit gedankt. Die Arbeiten wurden in großzügiger Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eingegangen am 30. April 1969 [A 711]

[186] F. H. C. Crick, in [9], S. 3.

Strukturbestimmung organischer Moleküle und quantitative Analysen mit dem Feldionisations-Massenspektrometer

Von H. D. Beckey^[*]

Feldionisations- und Elektronenstoß-Massenspektrometrie ergänzen sich in günstiger Weise. Während beim Stoß von 70-eV-Elektronen auf organische Moleküle eine Vielzahl charakteristischer Bruchstückionen gebildet werden, die wertvolle Hinweise auf die Struktur der Moleküle geben, werden bei der „schonenden“ Feldionisierung auch von sehr instabilen Substanzen relativ intensive Molekülionen gebildet, die im Falle der Elektronenstoß-Ionisierung oft nicht nachweisbar sind. Ferner treten bei der Feldionisierung zwar wenig intensive, aber manchmal sehr charakteristische Bruchstückionen auf, die weitere Strukturhinweise liefern. Die Felddesorptionstechnik setzt die thermische Zersetzung fester organischer Proben weitgehend herab. Neue Aktivierungsmethoden für die Feldionenemitter führen zu intensiveren Ionenströmen und zu längeren Lebensdauern der Emittoren. Quantitative Analysen mit dem Feldionisations-Massenspektrometer sind bei Kohlenwasserstoffmischungen von Interesse, die eine sehr große Zahl von Komponenten (u. U. einige Hundert) enthalten. Vereinfachte Analysen können insbesondere bei höher-siedenden Erdölfraktionen durchgeführt werden.

1. Einleitung

Die qualitative und quantitative Untersuchung organischer Moleküle mit dem Massenspektrometer hat in den letzten Jahren eine ständig wachsende Bedeutung erlangt. In früheren Berichten über den Einsatz des

Massenspektrometers zur Strukturaufklärung großer organischer Moleküle^[1, 2] sowie über die massenspektrometrische Untersuchung von Umlagerungsreaktionen organischer Ionen^[3] stand – ebenso wie

[1] K. Biemann, Angew. Chem. 74, 102 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 98 (1962).

[2] G. Spiteller u. M. Spiteller-Friedmann, Angew. Chem. 77, 393 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 383 (1965).

[3] P. Brown u. C. Djerassi, Angew. Chem. 79, 481 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 477 (1967).

[*] Prof. Dr. H. D. Beckey
Institut für Physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

in den analytischen Laboratorien – die Erzeugung von Ionen durch Elektronenstoß mit Recht im Vordergrund. Zur Aufklärung der Struktur komplizierter organischer Moleküle benötigt man eine Vielzahl spezifischer Bruchstückionen, mit denen man nach exakter Bestimmung ihrer Masse die Gesamtstruktur eines zumindest partiell unbekannten Moleküls mosaikartig zusammensetzen kann. Eine Fülle oft charakteristischer Bruchstückionen erhält man durch die Ionisation organischer Moleküle mit Elektronen, die eine Energie von etwa 70 eV besitzen. Ein beträchtlicher Teil der Energiedifferenz zwischen 70 eV und der Ionisierungsenergie der Moleküle (größenordnungsmäßig 10 eV) wird von den stoßenden Elektronen auf die ionisierten Moleküle übertragen. Die Zunahme der inneren Energie der Moleküle führt dann zu zahlreichen Fragmentierungsreaktionen.

Trotz der geschilderten Vorteile der Elektronenstoßmethode hat in den letzten Jahren die Feldionisationsmethode in der Massenspektrometrie als manchmal ideale Ergänzung der Elektronenstoßmethode ständig an Bedeutung gewonnen. Dies liegt einerseits daran, daß beim Prozeß der Ionisierung durch hohe elektrische Felder von der Größenordnung $5 \cdot 10^7$ V/cm ein sehr geringer Betrag von innerer Energie im Molekülion angeregt wird, d.h. daß es sich um eine „schonende“ Ionisierungsmethode handelt, andererseits daran, daß die Feldionisationsmethode spezifisch für den Nachweis chemischer Prozesse an Festkörperoberflächen ist, während die Elektronenstoßmethode spezifisch für den Nachweis von Molekülen ist, die in der Gasphase ionisiert werden. Schließlich kann neuerdings mit dem Feldionisations-Massenspektrometer die Kinetik extrem schneller unimolekularer Zerfallsprozesse studiert werden^[4], und mit der „Atomsonde“ gelingt es nunmehr, ein einzelnes Atom zu analysieren, d.h. sein Atomgewicht genau zu bestimmen, nachdem es vorher im Feldionenmikroskop optisch sichtbar gemacht wurde^[5].

Es sei noch bemerkt, daß man eine schonende Art der Ionisierung natürlich auch bei der Elektronenstoßmethode durch Herabsetzung der Elektronenenergie bis auf einen Wert dicht oberhalb des Ionisierungspotentials der zu untersuchenden Moleküle erreichen kann. Hierdurch gewinnt man wertvolle Informationen über die Abbaumechanismen organischer Ionen^[6]. Dennoch bestehen charakteristische Unterschiede zwischen den Massenspektren, die durch niedrigerenergetische Elektronen und solchen, die durch Feldionisation erzeugt werden. Die Unterschiede der Massenspektren haben jeweils spezifische Anwendungsbereiche beider Methoden zur Folge (s. Abschnitt 4); zusammenfassende Literatur über die FI-Massenspektrometrie^[*] s. [7,8].

[4] H. D. Beckey, H. Hey, K. Levensen u. G. Tenschert, Int. J. Mass Spectrometry Ion Physics 2, 101 (1969).

[5] E. W. Müller, J. A. Panitz u. S. McLane, Rev. sci. Instruments 39, 83 (1968).

[6] G. Remberg, E. Remberg, M. Spitteler-Friedmann u. G. Spitteler, Org. Mass Spectrometry 1, 87 (1968).

[*] Im folgenden werden die Abkürzungen FI für Feldionisation und ES für Elektronenstoß verwendet.

[7] H. D. Beckey: Field Ionization Mass Spectrometry. Vieweg, Braunschweig 1969, und Akademie-Verlag, Berlin, im Druck.

[8] J. Block, Advances Mass Spectrometry, The Institute of Petroleum, 4, 791 (1968).

2. Prinzip der Feldionisationsmethode

Eine Feldionisation tritt ein, wenn ein Atom oder Molekül in den Einflußbereich eines hohen elektrischen Feldes von der Größenordnung einiger 10^7 bis 10^8 V/cm gelangt. Die Entfernung eines Elektrons aus einem Molekül ist kein diskontinuierlicher Prozeß wie die Ionisation durch Elektronenstoß, bei dem die Ionisation erst oberhalb einer scharf definierten Einsatzenergie, der Ionisierungsenergie, eintritt. Die Feldionisation ist ein Prozeß, dessen Wahrscheinlichkeit kontinuierlich mit der Feldstärke zunimmt. Allerdings nimmt im Bereich kleiner Feldionisierungswahrscheinlichkeiten der Feldionenstrom I mit einer so hohen Potenz der Feldstärke F zu ($I \simeq \text{const.} \cdot F^{30}$ nach Southon und Brandon^[9]), daß unterhalb einer relativ gut definierten „Einsatzfeldstärke“ der Feldionenstrom rasch unmeßbar kleine Werte annimmt.

Die Ablösung eines Elektrons vom Molekülverband durch ein hohes elektrisches Feld beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Am einfachsten kann man sich den Vorgang an der Feldionisierung eines Wasserstoffatoms verdeutlichen. Bei einer klassisch-elektrodynamischen Betrachtungsweise müßte das Elektron des H-Atoms in Abwesenheit eines elec-

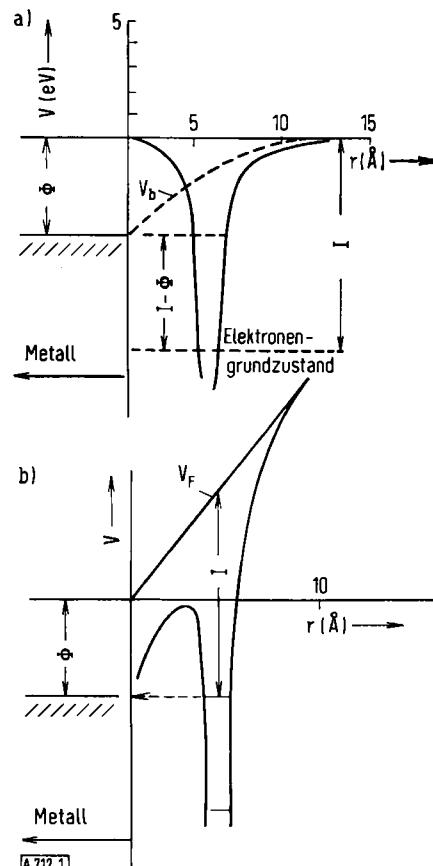


Abb. 1. Potential (V) eines Atoms in der Nähe einer Metalloberfläche, a) ohne Feld, b) mit Feld.

I = Ionisierungsenergie, Φ = Austrittsarbeit des Metalls,
 V_b = Bildkraftpotential (gestrichelte Kurve),
 V_F = äußeres elektrisches Potential = $e \cdot F \cdot r$, F = (Feldstärke).

[9] M. J. Southon u. D. G. Brandon, Philos. Mag. 8, 579 (1963).

trischen Feldes um einen Potentialbetrag I (Ionisierungspotential) angehoben werden, um vollständig vom Proton getrennt zu werden (Abb. 1a). In Gegenwart eines hohen elektrischen Feldes wird das Atompotential jedoch in der Weise deformiert (Abb. 1b), daß das Elektron des H-Atoms in einer Richtung einen Potentialberg von endlicher Dicke vorfindet. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik ist es nicht erforderlich, daß das Elektron zur Abtrennung vom Proton über den Potentialberg hinwegwandert, sondern es kann diesen auch mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit durchqueren. Aus Abbildung 1 geht hervor, daß sich das resultierende Atompotential in einem hohen elektrischen Felde im wesentlichen aus drei Anteilen zusammensetzt: dem Atompotential des feldfreien Systems, dem äußeren Potential, das dem angelegten elektrischen Felde entspricht und dem Bildkraftpotential, d.h. dem Wechselwirkungspotential zwischen dem Elektron und den von ihm und dem Proton in der felderzeugenden Metalloberfläche erzeugten Bildladungen.

Aus Abbildung 1 geht ferner hervor, daß das Elektron des H-Atoms durch das äußere elektrische Feld mindestens bis zum Potential des höchsten besetzten Niveaus der Metallelektronen angehoben werden muß, damit ein Tunneln durch den Potentialberg hindurch in unbesetzte Zustände des felderzeugenden Metalls möglich wird. Hieraus ergibt sich eine Bedingung für den Minimalabstand von der Metalloberfläche, d_{\min} , bei dem Feldionisation möglich wird:

$$d_{\min} \cdot F \approx I - \Phi \quad (1)$$

wobei Φ die Austrittsarbeit des Metalls bedeutet und das Bildkraftpotential vernachlässigt wurde. Es ergibt sich also folgendes: Ein H-Atom kann bei einer Feldstärke von $5 \cdot 10^7$ V/cm nicht im unmittelbaren Kontakt mit der felderzeugenden Metalloberfläche (z.B. einer Metallspitzenoberfläche)feldionisiert werden, sondern nur in einem Abstand von mindestens

$$d_{\min} \approx \frac{I - \Phi}{F} \approx 3.4 \text{ \AA} \quad (I = 13.5 \text{ V}, \Phi = 5.0 \text{ V}, F = 2.5 \text{ V/\AA})$$

Bei organischen Molekülen mit einem Ionisierungspotential von etwa 10 V verändert sich dieser Abstand bei $F = 0.5 \text{ V/\AA}$ auf etwa 10 Å. Das organische Molekül kann aus dem adsorbierten Zustand herausfeldionisiert werden, wenn es mindestens 10 Å lang ist, oder wenn bei kleinerer Länge die Feldstärke gesteigert wird. Man spricht in diesem Falle von „Felddesorption“. Für einzelne Atome werden die Desorptions-Feldstärken natürlich sehr groß (bis zu $5 \cdot 10^8$ V/cm^[10, 11]).

Der Nachschub neutraler Moleküle zum Feldionenemitter hat einen entscheidenden Einfluß auf die Stärke des erzeugten Ionenstromes. Der Einfachheit halber stellen wir uns zunächst vor, das hohe elektrische Feld

[10] E. W. Müller, Physic. Rev. 102, 618 (1956).

[11] R. Gomer, J. chem. Physics 31, 341 (1959).

würde durch eine einzige Metallspitze mit der Form eines Rotationshyperboloides erzeugt, die sich auf einem hohen positiven Potential gegenüber einer im Vergleich zur Spitze großflächigen Gegenelektrode befindet.

Der Teilchennachschub zum Feldionen-Emissionszentrum besteht aus zwei Anteilen: dem Nachschub aus der Gasphase und dem Nachschub von am Schaft der Spitze adsorbierten Teilchen durch Oberflächen-diffusion. Zunächst werde der erste Anteil behandelt. n_0 , die Anzahl der auftreffenden Teilchen aus der Gasphase pro Sekunde, ergibt sich für den feldfreien Fall zu

$$\dot{n}_0 = \frac{1 n \bar{c}}{4} O \quad (2)$$

wobei $1 n$ die Teilchenzahl pro cm³, \bar{c} die mittlere Molekulargeschwindigkeit und O die Oberfläche des Ionenemissionszentrums bedeuten. Müller hat im Zusammenhang mit der Feldionen-Mikroskopie schon frühzeitig darauf hingewiesen, daß der Teilchennachschub in Gegenwart hoher elektrischer Felder stark erhöht werden kann, da die Atome oder Moleküle durch die induzierte oder permanente Polarisation bevorzugt in die Gebiete erhöhter Feldstärke gezogen werden^[12]. Der Vermehrungsfaktor σ kann für Atome oder unpolare Moleküle wie H₂ bei sehr hohen Feldstärken (ca. $5 \cdot 10^8$ V/cm) bis zu etwa 100 betragen. σ kann bei polaren organischen Molekülen mit großem permanenten Dipolmoment schon bei etwa $1 \cdot 10^8$ V/cm beträchtlich werden.

Der Faktor σ ist durch die Gleichungen

$$\sigma = 1 + \frac{2}{3} V(F)/kT \quad (3)$$

$$V(F) = \frac{\alpha}{2} F^2 + \mu F \quad (4)$$

gegeben, wobei k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, $V(F)$ die Polarisationsenergie, α die Polarisierbarkeit und μ das mittlere permanente Dipolmoment in Feldrichtung bedeuten. [Bei stark polaren Substanzen mit $\mu \approx 3$ Debye und bei $F \approx 5 \cdot 10^7$ V/cm überwiegt der zweite Term von Gl. (4).]

Bei hinreichend hohen Feldstärken wird praktisch jedes Molekül, das in den Bereich der Emissionsspitze gelangt, feldionisiert. Der Ionenstrom ist dann durch die Beziehung

$$I = e \cdot \dot{n}_0 \cdot \sigma \quad (5)$$

gegeben. Unter der Annahme einer Spitze mit einem Radius von einigen 10^{-5} cm (emittierende Oberfläche ca. 10^{-8} cm²) und einem Gasdruck von 10^{-3} Torr ergibt sich unter der Annahme von $\sigma = 5$ aus Gl. (5) $I \approx 5 \cdot 10^{-10}$ A. Durch Verwendung eines Emitters mit zahlreichen Mikrospitzen kann der Strom auf etwa $5 \cdot 10^{-6}$ A erhöht werden.

Bei niedrigeren Feldstärken läßt sich der Feldionenstrom nicht durch eine so einfache Beziehung wie Gl. (5) darstellen. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit

[12] E. W. Müller, Ergebni. exakt. Naturwiss. 27, 290 (1953).

nimmt mit sinkender Feldstärke vom Wert eins rasch auf kleinere Werte ab.

Der zweite Anteil des Teilchennachschubes besteht aus dem Diffusionsstrom adsorbiert Moleküle vom Spitzenschaft zum Spitzenzentrum. Dieser Anteil ist theoretisch schwieriger zu erfassen als der Anteil des Nachschubes aus der Gasphase^[13]. Ganz allgemein kann man feststellen, daß der Oberflächen-Substanznachschub mit der Adsorptionsenergie der adsorbier-ten Moleküle zunimmt und daß er u. U. einen merk-lichen Bruchteil des Gasphasennachschubs ausmacht.

3. Apparatives

3.1. Feldionenemitter

Hohe elektrische Felder können durch stark ge-krümme, elektrisch leitende Elektrodenoberflächen erzeugt werden, die sich auf hohem elektrischem Potential gegenüber einer gegensinnig geladenen Elektrode befinden. Je kleiner der Krümmungsradius der felderzeugenden Elektrode ist (typischerweise 100 bis 10000 Å), desto höher ist die erzeugte Feldstärke. Als Feldelektroden werden verwendet: Feine Metallspitzen, dünne Drähte und scharfe Metallschneiden.

3.1.1. Metallspitzen als Feldanoden

Zu Beginn der Entwicklung wurden zur Felderzeu-gung in der FI-Massenspektrometrie feine Metallspitzen verwendet^[14-16]. Der Vorteil der Spitzenemitter liegt in ihrer geometrisch wohldefinierten Oberflächengestalt und in der Möglichkeit, extrem hohe Feldstärken (ca. $5 \cdot 10^8$ V/cm) zu erzeugen, bei denen Draht- und Schneidenemitter beschädigt oder zerstört werden. Der Nachteil von Spitzenemittern liegt darin, daß sie im Vergleich zu den zuletzt erwähnten Emittertypen eine sehr kleine Emissionsfläche aufweisen und somit nur einen kleinen Feldionenstrom erzeugen. Auch sind die statistischen Ionenemissionschwankungen bei Spitzenemittern erheblich größer als z. B. bei Drahtemittern. Daher wird der Organiker in der Regel von Draht- oder Schneidenemittern für qualitative und quantitative Analysen Gebrauch machen. Dennoch haben auch Spalten heute noch ihren festen Platz in der FI-Massenspektrometrie, insbesondere bei Physikochemikern, die entweder Phänomene in extrem hohen elektrischen Feldern studieren wollen, die nur mit Einzelpitzen realisierbar sind, oder die die Abhängigkeit von Oberflächenreaktionen vom Spitzematerial untersuchen wollen (s. z. B.^[17]). Ferner hat die Verwendung von Spitzenemittern neuerdings wieder Auftrieb durch die Entwicklung der

„Atomsonde“ durch E. W. Müller et al. bekommen^[5]. Die bei diesem Gerät vor der massenspektrometrischen Analyse vorgenommene feldionenmikroskopische Beobachtung der Emitteroberfläche ist nur bei geometrisch wohldefinierten und sauberen Einzel-spitzen, nicht aber bei Draht- und Schneidenemittern möglich.

Die Feldstärke, die durch eine Einzelpitze erzeugt wird, ist durch die Beziehung

$$F_0 = V_0 / (k \cdot r_0) \quad (6)$$

gegeben. (F_0 = Feldstärke an der Spitzenoberfläche, V_0 = Potential der Spitze, k = Geometriefaktor, r_0 = Krümmungsradius am Scheitel der Spitze.) Der Geometriefaktor hängt von der geometrischen Gestalt der Spitze ab, die z. B. parabolisch oder hyperbolisch sein kann. Ein typischer Wert ist $k = 5$. Mit $V_0 = 10^4$, $k = 5$ und $r_0 = 10^{-5}$ cm erhält man z. B. $F_0 = 2 \cdot 10^8$ V/cm.

Feine Metallspitzen werden vorwiegend durch chemische oder elektrochemische Ätzverfahren hergestellt^[18]. Für die Erzeugung extrem hoher Feldstärken werden vorzugsweise Wolframspitzen benutzt, weil Wolfram eine sehr hohe Zerreißfestigkeit hat und die Feldstärken für die „Feldverdampfung“ einzelner Oberflächenatome höher als bei anderen Metallen liegen. Durch Verwendung relativ stumpfer Spalten ($r_0 > 10^4$ Å) lassen sich bei polaren Verbindungen Ionenströme von maximal etwa 10^{-8} A erzeugen.

3.1.2. Dünne Drähte als Feldanoden

Wesentlich stärkere Feldionenströme als mit Einzel-spitzen kann man mit dünnen Drähten als Feldanoden erzielen. Diese Methode^[19,20] beruht darauf, daß der Krümmungsradius der verwendeten Drähte zwar ver-gleichbar mit dem stumpfen Spalten ist, daß aber we-gen der Längsausdehnung des Drahtes von einigen mm dessen Emissionsfläche etwa 10⁴-mal größer als die einer stumpfen Spitze ist. Andererseits würde we-gen der weniger starken Feldliniendichte vor einer zylindrischen als vor einer paraboloiden Elektrode die Feldstärke an einer Drahtoberfläche für die Feldioni-sation organischer Moleküle nicht ausreichen, wenn nicht eine lokale Erhöhung der Feldstärke erfolgte. Diese wird durch eine Unzahl von Mikro-Nadelkri-stallen hervorgerufen, die während des Feldionisie-rungsprozesses auf einer Drahtoberfläche aufwachsen. An der Spitze dieser Nadelkristalle ist die Feldstärke etwa um einen Faktor h/r größer als die Feldstärke eines ideal glatten Drahtes (h = Höhe, r = Radius des aufgewachsenen Nadelkristalls). Der „Feldverstär-kungsfaktor“ h/r hat typischerweise einen Wert von etwa sieben.

Natürlich beträgt die Summe der emittierenden Spitzeflächen der Nadelkristalle nur einen Bruchteil der Gesamt-oberfläche des glatten Drahtes. Dieser Bruchteil beträgt optimal etwa 1/100, so daß von der Erhöhung der glatten

[13] H. G. Metzlinger u. H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 22a, 1020 (1967).

[14] M. G. Inghram u. R. Gomer, Z. Naturforsch. 10a, 863 (1955).

[15] E. W. Müller u. K. H. Bahadur, Physic. Rev. 102, 624 (1956).

[16] H. D. Beckey, Naturwissenschaften 45, 259 (1958).

[17] J. Block, Z. Naturforsch. 18a, 952 (1963).

[18] E. W. Müller, Advances in Electronics and Electron Physics 13, 83 (1960).

[19] H. D. Beckey, Z. Instrumentenkunde 71, 51 (1963).

[20] H. D. Beckey, Z. analyt. Chem. 197, 80 (1963).

Draht- im Vergleich zur Spitzenoberfläche um etwa einen Faktor 10^4 nur noch etwa ein Faktor 100 übrig bleibt. In der Tat werden mit gut „aktivierten“ (d.h. dicht mit Nadelkristallen besetzten) Drahtemittern Feldionenströme gemessen, die bis zu einem Faktor hundert größer als die an Einzelspitzen erzeugten sind ($I_{\max} \approx \text{einige } 10^{-6} \text{ A}$ bei einem Gasdruck von 10^{-3} Torr , $V_0 \approx 8-10 \text{ kV}$, $r_0 \text{ Draht} = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$).

Das Wachstum von Nadelkristallen wurde in Gegenwart organischer Substanzen und hoher elektrischer Felder zunächst als ein Sekundärvorgang der Feldionisation mit einem Übermikroskop beobachtet. Später wurden die optimalen Wachstumsbedingungen dieser Nadelkristalle als Funktion vieler Parameter wie Druck, Zeit, Spannung, Temperatur, Spitzenmaterial, Art der organischen Substanzen usw. systematisch untersucht [21]. Ein optimales Nadelwachstum tritt ein, wenn der Draht möglichst rasch in einer Diodenanordnung außerhalb des Massenspektrometers bei einem relativ hohen Druck (ca. $3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$), bei einer Spannung von ca. 10 kV ($r_0 \text{ Draht} = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$) und in Gegenwart einer stark polaren Substanz mit niedriger Ionisierungsenergie aktiviert wird.

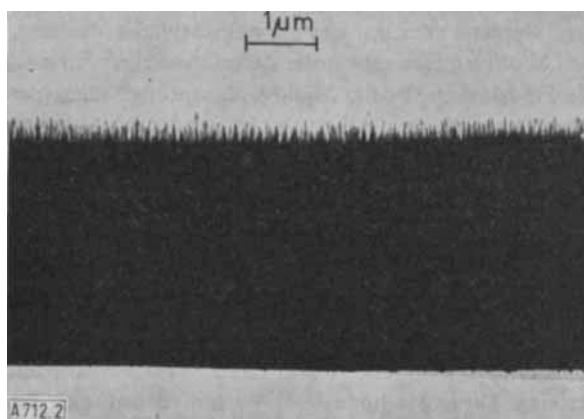


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Platindrahtes von etwa $3 \mu\text{m}$ Durchmesser, der bei einem Acetondruck von $3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ und einer Spannung von 10 kV aktiviert wurde. Mittlere Länge der Mikronadeln ca. 2500 \AA (Aufnahme von A. Maas, Bonn).

Abbildung 2 zeigt ein sehr dichtes, gleichmäßiges Wachstum relativ kurzer Nadeln auf einem Platinfaden ($r_0 = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$) in Gegenwart von Aceton. Durch systematische Variation der organischen Substanzen ergab sich, daß die in Gegenwart von Benzonitril gewachsenen Nadeln zu einer noch intensiveren Ionenemission führen [22].

Abbildung 3 zeigt Nadelkristalle, die in Gegenwart von Benzonitril auf einem Platindraht aufwuchsen. Die Nadeln sind bis zu zehnmal länger als die in Abbildung 2 gezeigten, und ihre Struktur ist dendritischer. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist erheblich größer als bei Verwendung von Aceton (ca. $1/2$ Stunde bis zur vollen Aktivierung). Mehrere Untersuchungen deuten darauf hin, daß diese Nadeln aus wasserstoffarmen organischen Polymerisaten, im Grenzfall aus Graphit bestehen.

[21] H. D. Beckey, H. Heising, H. Hey u. H. G. Metzinger, Advances Mass Spectrometry, The Institute of Petroleum, 4, 817 (1968).

[22] H. D. Beckey, E. Hilt, A. Maas, M. D. Migahed u. E. Ochterbeck, Int. J. Mass Spectrometry Ion Physics (Amsterdam) 2, (1969), im Druck.

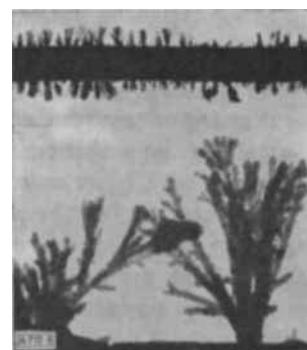


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Benzonitril aktivierten Platindrahtes von etwa $2.5 \mu\text{m}$ Durchmesser. Mittlere Länge der Mikronadeln etwa 15000 \AA . Unten: Ausschnittvergrößerung (Aufnahmen von A. Maas, Bonn).

Als Emissionsdrähte können dünne Metall- oder Halbleiterdrähte hoher Zerreißfestigkeit benutzt werden. Ein gründlicher Vergleich hat ergeben, daß Platin-Wollastondrähte [23] mit einem Durchmesser von $2.5 \mu\text{m}$ sowie Kohlenstoffwhisker von etwa $3 \mu\text{m}$ Durchmesser besonders günstig sind [23]. Die Wollastondrähte sind kommerziell erhältlich und bei der Herstellung der Emittoren relativ präzise zu handhaben. Allerdings beträgt ihre Zerreißfestigkeit im Mittel nur etwa 50 kg/mm , was nur wenig oberhalb der Größenordnung der mechanischen Kraft liegt, die durch das elektrische Feld auf den Draht ausgeübt wird. Bei unsachgemäßer Behandlung oder Funkenüberschlägen werden diese Drähte leicht zerstört.

Neuerdings ist es gelungen, Feldionisationsemitter aus Kohlenstoffwhiskern von etwa 5 mm Länge und 2 bis $3 \mu\text{m}$ Durchmesser [22] nach der Methode von Bacon [24] in einem Hochstrom-Hochdruck-Kohlebogen herzustellen. Diese Kohlenstoffwhisker sind Einkristalle von extrem hoher Zerreißfestigkeit (im Mittel ca. 750 kg/mm). Bei vorsichtiger Handhabung können derartige Emittoren mehrere Wochen bis Monate in einem FI-Massenspektrometer verwendet werden. Da Graphitwhisker zur Zeit kommerziell nicht erhältlich und nur recht schwierig herzustellen sind, wird die Benutzung von $10 \mu\text{m}$ starken Wolframdrähten empfohlen, die eine ca. 160-mal größere Zerreißfestigkeit als $2.5 \mu\text{m}$ starke Platindrähte besitzen und die – wegen der Länge der mit Hilfe von Benzonitril gezüchteten Mikronadeln – trotz ihres großen Durchmessers eine ausreichend hohe Lokalfeldstärke liefern. Ihre Aktivierung wird in [22] beschrieben.

3.1.3. Scharfe Metallschneiden als Feldanoden

Scharfe Metallschneiden wurden ebenfalls von uns in die FI-Massenspektrometrie eingeführt [19, 20]. Später hat sich Robertson eingehend mit Struktur und Feldstärkeverteilung derartiger Emittoren befaßt [25–27]. Es

[*] Hier wurde ein Silberdraht mit einer sehr dünnen Platinseide verwendet.

[23] K. Levsen, A. Heindrichs u. H. D. Beckey, Meßtechnik 78, 9 (1968).

[24] R. Bacon, J. appl. Physics 31, 283 (1960).

[25] C. M. Cross u. A. J. B. Robertson, J. sci. Instruments 43, 475 (1966).

können entweder unbehandelte, kommerzielle Rasierklingen (von denen eventuell eine Fettschicht abzulösen ist) oder geätzte dünne Folien, vorzugsweise aus Platin oder Wolfram, verwendet werden.

Die Meinung ist weit verbreitet, daß dünne Drähte im hohen Feld leicht zerreißen könnten, während dies offensichtlich bei Metallklingen nicht eintreten kann. Es darf aber nicht übersehen werden, daß bei Verwendung von Klingen oder dünnen Folien häufig elektrische Überschläge bei Potentialdifferenzen von über 10 kV zu der nur wenige Zehntel mm entfernten Gegenelektrode stattfinden, welche den scharfen Teil der Klinge in kurzer Zeit für die Ionenemission unbrauchbar machen können. Ferner bedingt der rückwärtige Teil der Klinge eine elektrostatische Abschirmung, die eine Feldstärkeverringerung im Vergleich zum Emissionsdraht bedingt. Der Krümmungsradius der Schneide muß daher um einen Faktor 10 bis 100 kleiner als der eines Drahtes sein, was zu einer Verringerung eines Ionenstromes führt. Auch sind die Schwankungen des emittierten FI-Stromes bei Schneiden im allgemeinen etwas größer als bei Drähten.

Dennoch werden außer den Emissionsdrähten häufig auch Schneiden benutzt, was besonders dann gerechtfertigt erscheint, wenn man sich nicht an der Grenze der Nachweisempfindlichkeit befindet und wenn es sich nur um einen qualitativen Ionennachweis handelt, so daß etwas größere Schwankungen des Ionenstroms in Kauf genommen werden können (Vergleich von Spitzen-, Draht- und Schneidenemittern s. [28]).

3.1.4. Mehrfach-Dünnenschichtfilme als Feldanoden

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß neuerdings von Gentsch [29] FI-Emitter hergestellt werden, bei denen auf eine Metallunterlage ein dünner, isolierender Film von einigen 100 Å Dicke und darauf ein dünner, durchbrochener Deckmetallfilm mit Gitter- oder Kammstruktur aufgedampft wird. Das physikalische Prinzip der Felderzeugung und der Feldionisation ist das gleiche wie bei den in Abschnitt 3.1.3 geschilderten Schneidenemittern. Der Unterschied besteht jedoch darin, daß durch Verringerung des Krümmungsradius auf einige 10 Å und des Abstandes zur Gegenelektrode auf etwa 1000 Å die zur Erzeugung von einigen 10^7 V/cm anzulegende Spannung vom 10 kV-Bereich auf etwa 100 Volt erniedrigt werden kann. Eine schematische Skizze des Emitters ist in Abbildung 4 gegeben.

Die technologischen Schwierigkeiten bestehen darin, daß der Metallfilm nicht feldverdampfen darf und daß keine elektrischen Durchschläge durch den dünnen Isolatorfilm vor-

[26] D. F. Brailsford u. A. J. B. Robertson, Int. J. Mass Spectrometry Ion Physics 1, 75 (1968).

[27] P. A. Blenkinsop, B. E. Job, D. F. Brailsford, C. M. Cross u. A. J. B. Robertson, Int. J. Mass Spectrometry Ion Physics 1, 421 (1968).

[28] H. D. Beckey, H. Krone u. F. W. Roellgen, J. sci. Instruments (2), 1, 118 (1968).

[29] H. Gentsch, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 919 (1967).

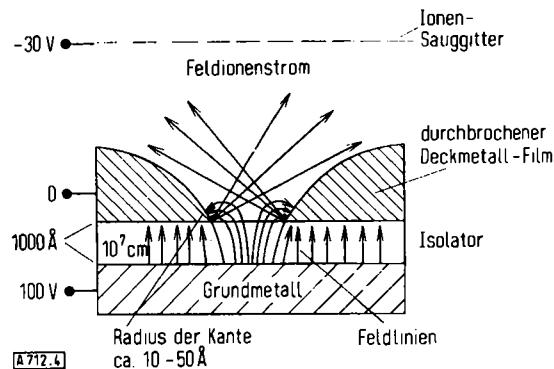


Abb. 4. Mehrfach-Dünnenschichtfilm-Feldionen-Emitter nach Gentsch [29] (schematisch).

kommen dürfen. Auch muß die Ionendiffusion im Isolator kleingehalten werden. Wenn diese Emitter auch noch nicht im Dauerbetrieb beständig sind, so konnte Gentsch doch prinzipiell zeigen, daß FI-Massenspektren mit ihnen erzeugt werden können. Wesentliche technologische Verbesserungen erscheinen durchaus möglich.

3.2. Feldionenquellen

Wie in Abschnitt 3.1 gezeigt wurde, können mit gut aktivierten Drahtemittern Feldionenströme von der Größenordnung 10^{-6} A erzeugt werden. Dieser Wert liegt wesentlich über dem in Elektronenstoß-Ionenquellen primär erzeugten Ionenstrom. Dennoch erreichen bei Feldionisation weniger Ionen den Massenspektrometer-Kollektor als bei Elektronenstoß, weil der Ionenstrahl, der die Quelle verläßt, bei ES nahezu parallel ist, während bei FI die Ionen den Emitter unter einem sehr großen Öffnungswinkel verlassen und nach wenigen 1000 Å auf eine Energie von einigen kV beschleunigt werden. Solche Ionenstrahlen lassen sich schlecht in einen schmalen Massenspektrometer-Eingangsspalt unter kleinem Eintrittswinkel (ca. 1°) fokussieren. Als Faustregel kann man annehmen, daß die Intensität am Massenspektrometer-Detektor bei Feldionisation etwa 100-mal kleiner als bei Elektronenstoß-Ionisation ist. Bei stark polaren Substanzen und sehr gut aktivierte Emittoren kann dieses Verhältnis auf etwa zehn gesteigert werden. Eine weitere Verbesserung der Ionoptik von FI-Quellen erscheint möglich [30].

Das Massen-Auflösungsvermögen ist bei Verwendung von FI-Quellen etwas niedriger als bei ES-Quellen. Das liegt u. a. daran, daß über die Länge der Mikro-Nadelkristalle auf dem FI-Emissionsdraht ein gewisser Potentialabfall erfolgt, der von der Länge und dem Durchmesser der Nadeln abhängt. Zur Erzielung eines guten Auflösungsvermögens muß zwischen dem FI-Emitter und der Gegenelektrode eine möglichst hohe Spannung angelegt werden. Brunnée et al. [31] erreichten z. B. bei 18 kV ein Auflösungsvermögen von $M/\Delta M = 800$ mit einem einfach fokussierenden Massenspektrometer (Typ Varian CH 5).

[30] U. Winkler, Diplomarbeit, Universität Bonn 1968.

[31] C. Brunnée, G. Kappus u. K. H. Maurer, Z. analyt. Chem. 232, 17 (1967).

Bei doppelt fokussierenden Massenspektrometern besteht offenbar keine Einschränkung bezüglich des Auflösungsvermögens für Feldionenquellen im Vergleich zu Elektronenstoß-Ionenquellen. Chait und McLafferty z. B. erreichten mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer mit einer FI-Quelle ein Auflösungsvermögen von 30000, und es war auch eine Präzisionsmassenbestimmung in der üblichen Weise möglich [32].

Ein weiteres Problem besteht in der Kombination von FI- und ES-Quellen. Wie bereits oben ausgeführt wurde, ergänzen sich die FI- und ES-Massenspektren oft in sehr günstiger Weise. Daher ist es zweckmäßig, wenn man rasch von der einen auf die andere Betriebsart ohne mechanische Umbauten umschalten kann. Bei der Messung gasförmiger Substanzen ist dieses Problem leicht lösbar, da der FI-Emitter vom Elektronenstrahl getrennt in einer rückwärtigen Position der Quelle angeordnet werden kann. Die Gasmoleküle diffundieren gleichmäßig in den Elektronenstoß- und den Feldionisationsraum. Nachdem wir den Prototyp einer solchen Quelle hergestellt hatten [33] (s. Abb. 5), entwickelten Brunnée et al. eine FI/ES-Kombinationsquelle, die auch eine alternierende Messung fester Substanzen mit beiden Methoden zuläßt [31] (Hersteller: Varian-MAT).

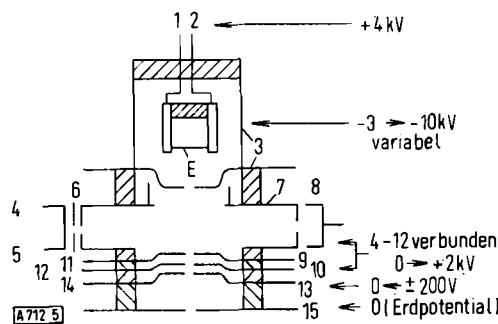


Abb. 5. Prototyp einer kombinierten Elektronenstoß-Feldionisationsquelle (schematisch) [33]. Schraffierte Teile: Isolatoren. E = FI-Emitter, 1 und 2 = Zuführungen für eine elektrische Aufheizung des FI-Emitters und für die positive Hochspannung, 3 = Gegenelektrode, 4 und 5 = Kathode für Elektronenemission, 7 = Elektronenstoß-Ionisierungsraum, 8 = Elektronenauffänger. Potentiale für den FI-Betrieb sind rechts neben der Zeichnung angegeben. Potentiale für den Elektronenstoßbetrieb: 7 + 3 kV; Saugelektroden 9–12 und Linse 13 und 14 haben die üblichen Potentialwerte. Das Gas wird in den Ionisierungsräum 7 eingeführt.

Der Elektronenstrahl kreuzt einen Strahl der von einem Ofen verdampften Festkörpermoleküle. Bei diesem ES-Betrieb befindet sich der FI-Emitter in einer rückwärtigen Position. Zum FI-Betrieb wird der Elektronenstrahl abgeschaltet und der FI-Emitter durch einen Schwenkmechanismus in die Position des Molekularstrahls um einige Millimeter nach vorne geführt. Die veränderten Ionenquellenpotentiale werden durch einen Schalter umgestellt.

[32] E. M. Chait, F. W. Shannon, W. O. Perry, G. E. van Lear u. F. W. McLafferty, Int. J. Mass Spectrometry Ion Physics 2, 141 (1969).

[33] H. D. Beckey, H. Knöppel, H. G. Metzinger u. P. Schulze, Advances Mass Spectrometry 3, 35 (1966).

4. Strukturbestimmung organischer Moleküle mit dem FI-Massenspektrometer

Die Elektronenstoßmethode ist in idealer Weise für die Strukturbestimmung großer organischer Moleküle geeignet, da die beim Elektronenstoß auf die Moleküle übertragene Energie so groß ist, daß eine Fülle mehr oder weniger strukturspezifischer Bruchstücke entsteht. Im Regelfall wird man daher zur Strukturbestimmung eines unbekannten Moleküls etwa folgendermaßen vorgehen: Im allgemeinen kann man aus der Herkunft der Substanz oder der Art ihrer Herstellung und vielfach aufgrund chemischer Vorprüfungen bereits einige Informationen über die Natur der Substanz gewinnen. Nach Ergänzung dieser Informationen durch physikalisch-chemische Untersuchungen wie IR-, Raman-, UV- und NMR-Spektroskopie folgt eine massenspektrometrische Analyse unter Verwendung einer Elektronenstoß-Ionenquelle. In sehr vielen Fällen werden dann bereits hinreichend viele Informationen vorliegen, die eine eindeutige Angabe der Molekülstruktur erlauben.

In manchen Fällen werden jedoch nach Anwendung dieser Methoden immer noch einige Daten fehlen. Hier kann die FI-Massenspektrometrie vielfach helfen. Die wichtigsten Informationen, die man mit der FI-Methode in diesem Zusammenhang gewinnen kann, sind:

1. Das Molekulargewicht der Substanz und ihre Bruttoformel,
2. ein charakteristisches Bruchstückionenspektrum, das sich von dem ES-Bruchstückionenspektrum unterscheidet.

4.1. Bestimmung von Molekulargewicht und Bruttoformel mit dem FI-Massenspektrometer

Häufig ist die Stabilität organischer Moleküle gegenüber 70-eV-Elektronen oder thermischer Energie so gering, daß im Massenspektrometer keine Ionen der unzersetzten Moleküle (Molekülionen) nachweisbar sind. Meistens kann man in solchen Fällen jedoch die Molekülionen durch Aufnahme eines FI-Massenspektrums nachweisen.

Bei der Feldionisation wird ein Molekül fast immer aus dem Elektronengrundzustand herausionisiert, wie man sich an Abbildung 1 klarmachen kann. Die Tunnelwahrscheinlichkeit für die Elektronen ist umso größer, je kleiner der Potentialberg oberhalb eines Elektronenzustands ist. Auch die bei Feldionisation im Molekülion angeregte Schwingungsenergie ist gering. Daher wird man in der Regel – abgesehen von den Fällen extrem instabiler Molekülionen – recht intensive Molekülionen auch bei solchen Substanzen nachweisen können, die bei Ionisierung durch 70-eV-Elektronen nur verschwindend kleine Molekülionenintensitäten liefern.

Die durch Erniedrigung der Ionenquellentemperatur verminderte Zufuhr thermischer Energie kann zu einer

wesentlichen Intensitätserhöhung der Molekülionen in Elektronenstoß-Massenspektren führen [6]. Da in Feldionenquellen keine heißen Bänder zur Erzeugung von Elektronen benutzt werden, können FI-Quellen von vornherein als „kalte“ Ionenquellen betrieben werden. Wenn nun bei Verwendung einer ES-Quelle unter Einstellung der niedrigstmöglichen Ionenquellen- und Substanzverdampfungs-Temperatur bei einer bestimmten Substanz mit 70-eV-Elektronen keine Molekülionen nachweisbar sind, so werden sie es auch nicht durch Herabsetzung der Elektronenenergie. Durch Verminderung der Elektronenenergie wird zwar die Intensität von Molekülionen *relativ* zu Bruchstückionen erhöht, die *absolute* Molekülionenintensität wird jedoch ständig vermindert.

Es gibt einige Substanzen, z.B. Mono- und Oligosaccharide, die eine hohe Sublimationstemperatur aufweisen und bei massenspektrometrischer Analyse mit ES-Quellen trotz Verminderung von Temperatur und Elektronenenergie keine eindeutig nachweisbaren Molekülionen liefern. Bei diesen Substanzen konnten dennoch mit der Feldionisationsmethode mehr oder weniger intensive Molekülionen eindeutig nachgewiesen werden.

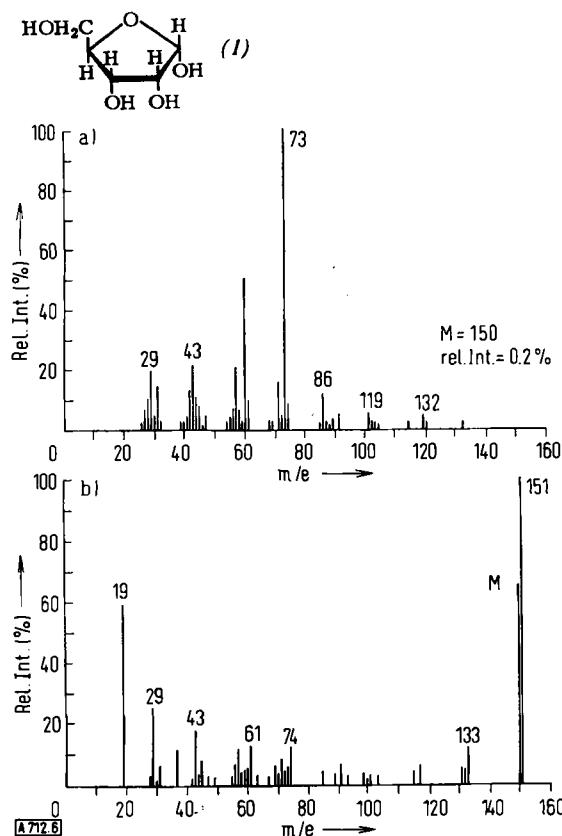
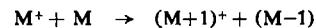


Abb. 6. a) Elektronenstoß- und b) Feldionisations-Massenspektren von D-Ribose (1) [33].

Abbildung 6 zeigt die ES- und FI-Massenspektren von D-Ribose (1). Im ES-Massenspektrum ist die Molekülionenlinie M so schwach ausgeprägt (<0.2 %), daß eine eindeutige Zuordnung in Gegenwart eines Untergrundspektrums oder von Verunreinigungen der Größenordnung 0.2 % schwierig wird. Im FI-Massenspektrum ist außer der sehr intensiven Molekülionenlinie noch eine ($M + 1$)-Massenlinie sichtbar, welche die intensivste

Massenlinie im Massenspektrum ist. Sie entsteht durch eine Ionen-Molekülreaktion zwischen zwei an der Emitteroberfläche adsorbierten Ribosemolekülen:



Solche „Hydridionenlinien“ treten sehr häufig bei polaren, stark adsorbierten Molekülen, insbesondere bei Molekülen mit Hydroxygruppen auf. Bei der Molekulargewichtsbestimmung könnten Zweifel auftreten, ob es sich bei den beiden intensiven Massenlinien um M^+ und $(M+1)^+$ oder um $(M-1)^+$ und M handelt. Diese Unsicherheit kann aber leicht dadurch ausgeschlossen werden, daß bei Verwendung von Drahtemittern die $(M-1)^+$ -Intensität meist nur wenige Prozent von M^+ (im allgemeinen weniger als 1 %) beträgt. Auch die Fragmentionenlinien gestatten eindeutige Schlüsse hinsichtlich der Molekülionenlinie.

Die Intensität der Molekülionenlinien von Disacchariden ist im ES-Massenspektrum im allgemeinen noch niedriger als die von Monosacchariden. Daher sind diese Molekülionenlinien bei ES meist nicht eindeutig nachweisbar. Abbildung 7 zeigt, daß dagegen im FI-Massenspektrum die Molekülionenlinie von Cellobiose (2a) noch nachweisbar ist [35].

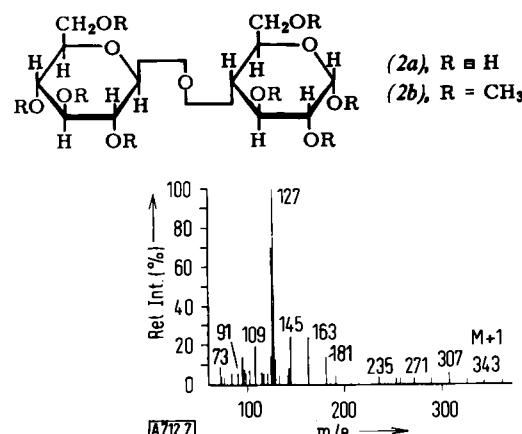


Abb. 7. Feldionisations-Massenspektrum von Cellobiose (2a).

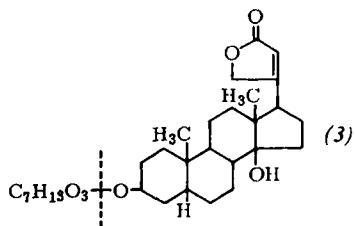
Interessant ist ein Vergleich der relativen Molekülionenintensitäten bei Elektronenstoß-, Feldionisation, Elektronenanlagerung und chemischer Ionisation. Die beiden zuletzt genannten Ionisierungsmethoden sind in ähnlicher Weise wie die Feldionisation geeignet, die relativen Molekülionenintensitäten zu erhöhen. Abbildung 8 zeigt eine von Brunnée [34] gegebene Gegenüberstellung der FI-, ES- und EA-(Elektronenanlagerungs-) Spektren von Somalin (3). Das EA-Massenspektrum weist eine gewisse Ähnlichkeit mit dem FI-Spektrum auf. Das EA-Massenspektrum wurde nach der von v. Ardenne [36] entwickelten Methode der Anlagerung langsamer Elektronen an die Moleküle aufgenommen [37]. Der Vorzug der FI-Methode gegen-

[34] C. Brunnée, Z. Naturforsch. 22b, 121 (1967).

[35] H. Krone u. H. D. Beckey, Org. Mass Spectrometry 2, 427 (1969).

[36] M. v. Ardenne, Kernenergie 1, 1029 (1958); Z. angew. Physik 11, 121 (1959).

[37] M. v. Ardenne, K. Steinfelder u. R. Tümmler, Z. Chem. 5, 287 (1965).



über der EA-Methode besteht in der einfachen Konstruktion einer FI/ES-Kombinationsquelle, die einen raschen Wechsel von der einen zur anderen Betriebsart zuläßt.

Tabelle 1 gibt einen Vergleich der Molekülionenintensitäten von acht Decan-Isomeren bei FI und ChI (chemische Ionisierung) wieder.

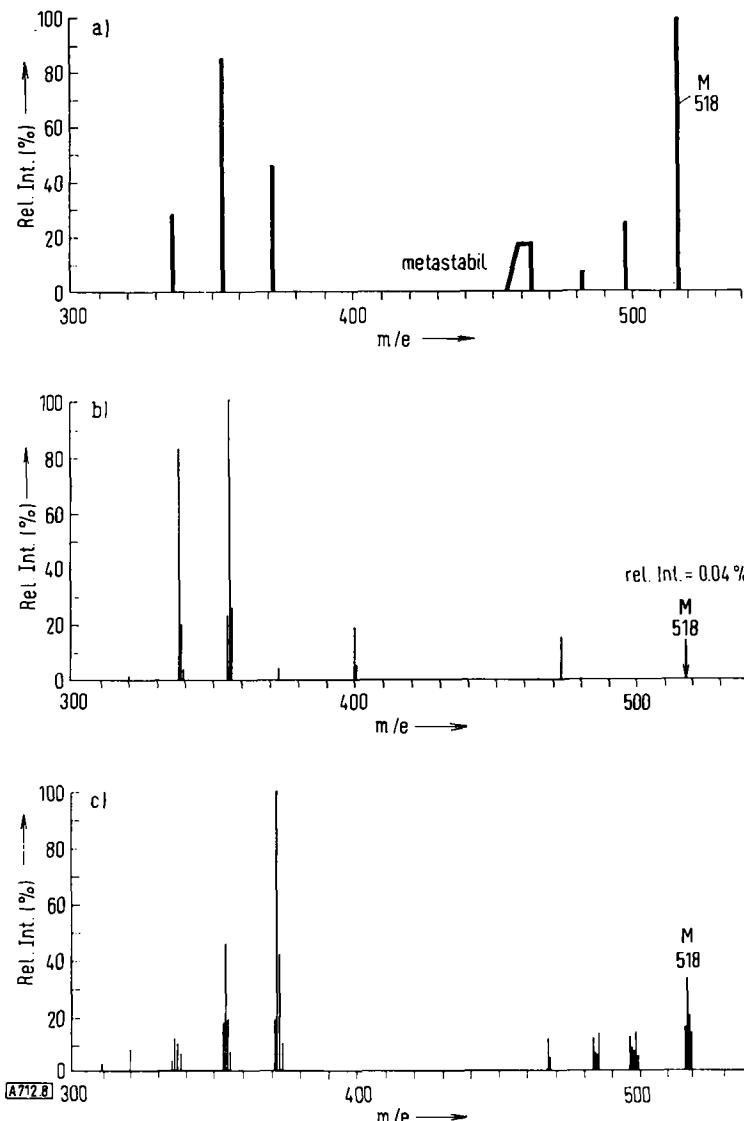


Abb. 8. Massenspektren von Somalin (3) ($C_7H_{13}O_3$ = Cyamose-Rest) (oberer Massenbereich) [34]; a) Feldionisation, b) Elektronenstoß-Ionisierung, c) Elektronenanlagerungs-Ionisierung [36, 37].

Tabelle 1. Relative Intensität der Molekülionenlinien von acht Decan-Isomeren in % [38, 39].

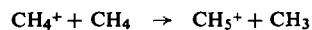
	FI M ⁺	ChI [a] (M-H) ⁺
5-Äthyl-2-methylheptan	98.2	20.0
2,3,6-Trimethylheptan	98.0	9.4
3-Isopropyl-2,4-dimethylpentan	95.7	1.9
2,2,4-Trimethylheptan	50.0	5.7
2,2,6-Trimethylheptan	59.2	9.2
3,3,5-Trimethylheptan	42.6	4.5
2,2,3,3-Tetramethylhexan	14.4	0.5
2,2,5,5-Tetramethylhexan	26.3	2.0

[a] ChI = Chemische Ionisierung.

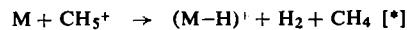
[38] H. D. Beckey, J. Amer. chem. Soc. 88, 5333 (1966).

[39] F. H. Field, M. S. B. Munson u. D. A. Becker, Advances Chem. Ser. 58, 167 (1966).

Die besonders von Munson und Field^[40] entwickelte Methode der chemischen Ionisierung besteht darin, daß man in einer Massenspektrometer-Ionenquelle ein „Reaktionsgas“, z. B. Methan, bei relativ hohem Druck eine Ionen-Molekülreaktion ausführen läßt:



(Außer dem CH_5^+ -Ion werden noch einige weitere reaktionsfähige Ionen durch Ionen-Molekülreaktionen mit abnehmender Häufigkeit gebildet.) Das sehr reaktionsfähige CH_5^+ -Ion reagiert mit dem zu untersuchenden organischen Molekül (hier Decan) nach folgender Bruttogleichung:



[40] M. S. B. Munson u. F. H. Field, J. Amer. chem. Soc. 88, 2621, 4337 (1966).

[*] Die $(M-H)^+$ -Ionen werden in Tabelle 1 und im folgenden mit $(M-1)^+$ bezeichnet.

Dabei wird sehr wenig Energie auf die $(M-1)^+$ -Ionen übertragen. Die $(M-1)^+$ -Ionen in der ChI-Massenspektrometrie entsprechen also in gewisser Weise den M^+ -Ionen in der FI-Massenspektrometrie. Tabelle 1 zeigt jedoch, daß die relativen Intensitäten der FI-Molekülionenlinien noch erheblich größer als die der entsprechenden ChI-Molekülionenlinien sind.

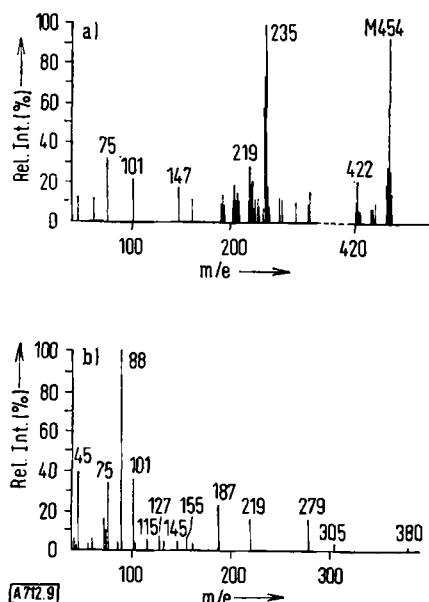


Abb. 9. a) Elektronenstoß- und b) Feldionisations-Massenspektren von Octa-O-methyl-cellulose (2b) [35].

An zahlreichen anderen Beispielen ließe sich zeigen, wie stark die Molekülionenlinien bei den FI-Spektren im Vergleich zu den ES-Massenspektren hervortreten. Allerdings sind diesem Effekt bei solchen Molekülen Grenzen gesetzt, die im ionisierten, positiv geladenen Zustand überhaupt keine stabilen Zustände besitzen. Hierzu scheinen z. B. CCl_4 und andere perhalogenierte organische Moleküle zu gehören, in deren FI-Massenspektren bisher keine Molekülionen beobachtet werden konnten. Einige Oligosaccharide liefern in den FI-Spektren so schwache Molekülionenlinien, daß deren eindeutige Zuordnung schwierig wird. Hier hilft die bekannte Technik der Methylierung weiter, welche die Molekülionenlinien manchmal zu den intensivsten im FI-Massenspektrum werden läßt, während dieselben Substanzen trotz der Methylierung im ES-Spektrum nur verschwindend kleine oder keine Molekülionenlinien liefern. Abbildung 9 zeigt die ES- und FI-Massenspektren der Octa-O-methyl-cellulose (2b) [35].

Wir haben kürzlich eine neue Methode entwickelt [41], die den Anteil der Molekülionen gegenüber dem bei der normalen FI-Technik noch weiter vergrößert, die Nachweisempfindlichkeit steigert und den Grad der thermischen Zersetzung der Probe stark vermindert.

Normalerweise werden feste organische Proben niedrigen Dampfdruckes durch eine Vakumschleuse mit einer Schubstange in die Nähe der Ionisierungszone

von ES- oder FI-Quellen gebracht. Aus einem Mikroriegel werden die Substanzen dann durch Aufheizen molekularstrahlähnlich in die Ionisierungszone verdampft.

Bei thermisch labilen Substanzen ist die Energie, die zur Ablösung von Molekülen aus dem Gitterverband benötigt wird, oft vergleichbar mit der Energie, die zur thermischen Abspaltung kleinerer Moleküle aus den Muttermolekülen erforderlich ist. Die thermische Abspaltung von Wassermolekülen aus Kohlenhydratmolekülen ist ein bekanntes Beispiel.

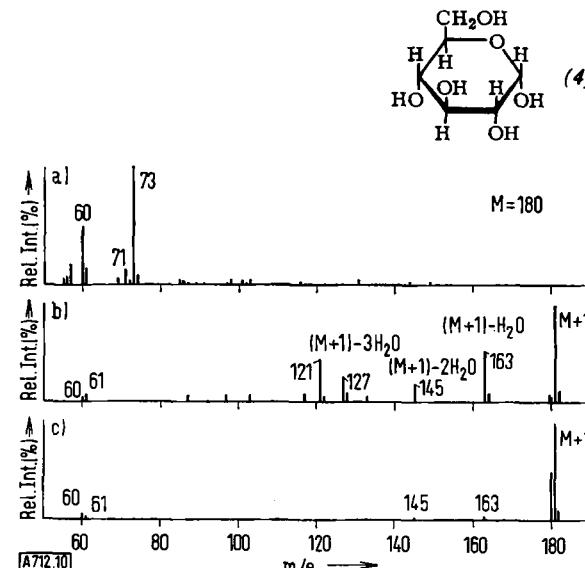


Abb. 10. a) Elektronenstoß-, b) Feldionisations- und c) Felddesorptions-Massenspektren von D-Glucose (4) [41].

Abbildung 10a zeigt, daß die Molekülionenintensität der D-Glucose im ES-Massenspektrum vernachlässigbar klein ist. Zwar ist die $(M+1)^+$ -Intensität die größte im FI-Spektrum (Abb. 10b), jedoch ist die Abspaltung von einem, zwei oder drei Wassermolekülen und von einem $C_2H_4O_2$ -Molekül aus dem Glucosemolekül noch recht intensiv. Es kann eine thermische Abspaltung vor der Ionisierung unterstellt werden. Der thermische Abbau wird durch die Überführung der Substanz vom festen in den gasförmigen Zustand vor der Ionisierung verursacht. Diese Methode der Probenufuhr muß also durch eine andere ersetzt werden, wenn die thermische Zersetzung verringert werden soll.

Die neue Methode der Probenufuhr besteht darin, daß man die Substanz direkt auf den verwendeten Feldionenemitter aufträgt und sie dann aus dem adsorbierten Zustand heraus felddesorbiert. Dabei werden die Moleküle positiv geladen und können dann in der üblichen Weise massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Diese an sich naheliegende Vorstellung konnte erst kürzlich realisiert werden, da die zur Adsorption der Moleküle zur Verfügung stehende aktive Oberfläche der Feldionenemitter bisher zu klein für die Aufnahme einer Substanzmenge war, die für die Registrierung eines Massenspektrums während einiger Minuten ausgereicht hätte.

Unser neues Aktivierungsverfahren für Feldionenemitter unter Benutzung von Benzoniitril für die Aktivie-

[41] H. D. Beckey, Int. J. Mass Spectrometry Ion Physics 2, 500 (1969).

rung^[22] führt jedoch zu einer derartigen Vergrößerung der aktiven Emitteroberfläche, daß genügend Substanz für eine massenspektrometrische Analyse mit Hilfe der Felddesorptions-Technik adsorbiert werden kann.

Der Vorteil dieser neuen Substanzzuführungsmethode besteht in folgendem: Während sich thermisch labile, feste Substanzen beim Verdampfen zersetzen, tritt bei der Auflösung der für diese Methode geeigneten Moleküle in einem Lösungsmittel keine Zersetzung ein. Der FI-Drahtemitter wird nunmehr in einem winzigen Tropfen (1–2 mm Durchmesser) einer (möglichst gesättigten) Lösung der Probensubstanz eingetaucht. Dabei werden die Probenmoleküle an den FI-Emitter adsorbiert. Wahrscheinlich sind sie nur recht schwach durch van-der-Waals-Kräfte an eine Monoschicht des Lösungsmittels gebunden, das an der Emitteroberfläche adsorbiert ist. Eine Feldverdampfung der physikalisch adsorbierten Moleküle kann anschließend in der Ionenquelle bei so niedrigen Temperaturen eintreten, daß sich die Moleküle nicht nennenswert thermisch zersetzen.

Abbildung 10c zeigt das Felddesorptions (FD)-Massenspektrum von D-Glucose (4). Es weist im Vergleich zum FI-Massenspektrum (Abb. 10b) eine erheblich reduzierte Abspaltung von einem, zwei oder drei Wassermolekülen sowie eines C₂H₄O₂-Moleküls aus dem Muttermolekül auf. Die Methode hat also nicht nur eine praktische Bedeutung, sondern auch eine theoretische, weil sie einen Hinweis darauf gibt, welcher Anteil bestimmter Fragmentierungsprozesse auf die Ionisierung und welcher auf eine thermische Zersetzung zurückzuführen ist.

Das FD-Massenspektrum von Glucose wurde mit einem stark aktivierten Draht^[22] von 10 µm Durchmesser aufgenommen. Nach Eintauchen in die gesättigte wäßrige Glucose-Lösung wurde der Draht in die Ionenquelle eines FI-Massenspektrometers eingesetzt. Das Spektrometer wurde eine Stunde lang ohne Heizung der Ionenquelle und des FI-Drahtes zur Entfernung der Lösungsmittelreste evakuiert. Dann wurde — ebenfalls ohne Heizung des FI-Drahtes — ein Untergrundspektrum gemessen, das nur einen sehr kleinen Beitrag der D-Glucose aufwies. Anschließend wurde die Temperatur des FI-Drahtes vorsichtig erhöht, indem ein Strom von wenigen mA durch den Draht geleitet wurde. Schließlich wurde die Molekülionenlinie ausreichend intensiv, ohne daß sich die am Draht adsorbierte winzige Probenmenge zu schnell verbrauchte. Bei Optimalisierung der Temperatur konnten auswertbare Spektren während etwa 15 min aufgenommen werden. Danach nahm die Intensität der Spektren rasch ab.

Die Bezeichnung „Felddesorption“ ist, genau genommen, nicht nur auf die hier verwendete Methode anwendbar, sondern auch auf die übliche Technik der Molekularstrahlverdampfung der Probe auf den FI-Emitter. Ein Teil der Moleküle wird während der Annäherung an den FI-Emitter in der Gasphase „feldionisiert“, während ein anderer Teil zunächst adsorbiert und anschließend durch „Felddesorption“^[7,42] ionisiert wird. Der Anteil dieser beiden Reaktionen kann noch nicht genau angegeben werden. Da aber

ein Teil der Moleküle bei der Molekularstrahltechnik feldionisiert wird, während alle Moleküle im Falle der Emitter-Eintauchtechnik felddesorbiert werden, ist es berechtigt, in letzterem Falle von „Felddesorptions“-Massenspektren zu sprechen.

Außer der Erhöhung der relativen Molekülionenintensitäten und einer Verringerung der thermischen Zersetzung der Proben weist die FD noch den Vorteil einer Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der Molekularstrahl-FI-Technik auf.

Während bei der Verdampfung der Substanz aus einem Mikrotiegel ein großer Teil der Substanz am FI-Emitter „vorbeischießt“, kann bei der FD-Technik durch Verdunstung des Lösungsmittels eines sehr kleinen Lösungströpfchens ein großer Teil der geringen gelösten Substanzmenge auf den Emitter aufgebracht werden.

Die kleinsten nachweisbaren Substanzmengen liegen damit im Mikrogramm-Bereich. Bei der FI-Technik mußten bisher im allgemeinen wesentlich größere Substanzmengen eingesetzt werden. Diese Technik war also bisher der ES-Technik bezüglich der Nachweisempfindlichkeit unterlegen. Die Behebung dieses Mangels durch die FD-Technik ist naturgemäß auf relativ schwerflüchtige Substanzen beschränkt. Zur Messung leichter flüchtiger Substanzen könnte man allerdings daran denken, den FI-Emitter zunächst zu kühlen, die Proben in diesem Zustand zu adsorbieren und den Emitter dann vorsichtig aufzuheizen.

Ein starkes Mikronadelwachstum kann durch die Benzonitril-Aktivierungstechnik auch auf Schneiden scharfer Metallklingen oder Kanten dünner Metallfolien erzeugt werden. Daher kann die Felddesorptions-Technik auch auf derartige FI-Emitter angewendet werden.

Auf diese Weise können gut auswertbare Spektren z. B. durch Aufheizung eines etwa 2 mm breiten, 8 mm langen Rasierklingenstreifens mit einem Strom von etwa 1 A gewonnen werden^[41]. Im Vergleich hierzu besteht der Vorteil dünner Drähte als FI-Emitter in etwas größeren Ionenstromintensitäten (bezogen auf gleichen Substanzdruck) und etwas besserer Reproduzierbarkeit der Spektren. In diesem Falle genügt eine Heizung des Drahtes mit Strömen von der Größenordnung 10 mA.

Bisher wurde nur die Analyse relativ schwerflüchtiger, fester organischer Substanzen behandelt, die entweder mit der Molekularstrahl-FI-Technik oder der FD-Technik durchgeführt wird. Es sind jedoch von verschiedenen Autoren auch viele gasförmige, flüssige oder feste organische Substanzen untersucht worden, deren Flüchtigkeit so groß ist, daß man ein normales Gaseinlaßsystem mit einer Druckreduzierstufe zwischen dem Gasvorratsbehälter und der Ionenquelle benutzen kann.

Molekülionen waren im FI-Massenspektrum von allen diesen Substanzen nachweisbar, mit Ausnahme — wie oben erwähnt — einiger halogenierter Verbindungen. In einigen Fällen wurden Molekülionen auch dann gefunden, wenn man aufgrund der ES-Massenspektren

[42] Zur Felddesorption s. z. B.: E. W. Müller, Physic. Rev. 102, 618 (1956); R. Gomer: Field Emission and Field Ionization. Harvard University Press, Cambridge (Mass.) 1961.

annehmen mußte, daß überhaupt kein stabiler Molekülionenzustand bestünde. Ein Beispiel hierfür ist das Neopentan (5), das im ES-Spektrum keine, im FI-Spektrum jedoch maximal etwa 8% Molekülionen aufweist (s. Abb. 11). In diesem Fall muß also ein stabiler Molekülionenzustand – wenn auch nur mit einem schwach ausgeprägten Potentialminimum – vorhanden sein.

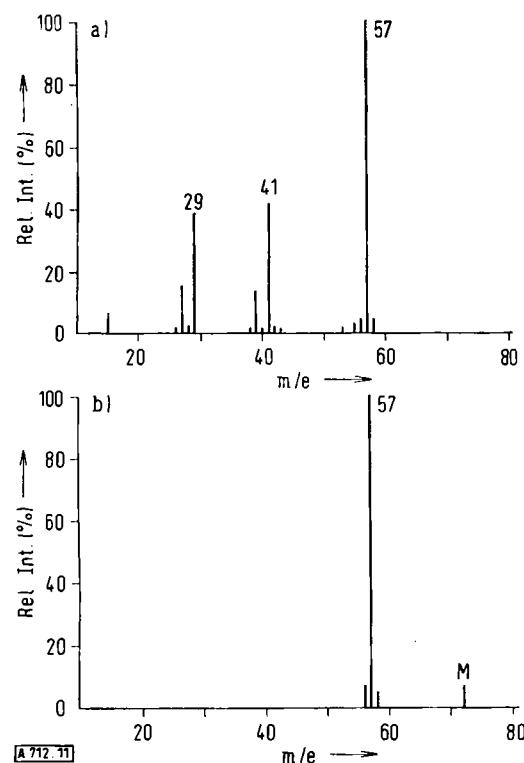
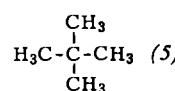


Abb. 11. a) Elektronenstoß- und b) Feldionisations-Massenspektren von Neopentan (5).

Theoretisch kann die Tatsache, daß dieser Zustand nur bei FI, nicht aber bei ES zugänglich ist, noch nicht begründet werden. Es mag sein, daß durch einen Adsorptionszustand des Neopentans die Übergangswahrscheinlichkeit in den stabilen Ionenzustand vergrößert wird, oder, wie Robertson^[43] vermutet, daß die Auswahlregeln bei Vorhandensein eines sehr hohen elektrischen Feldes stark verändert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß von der überwiegenden Mehrzahl aller Substanzen, die bei Elektronenstoß keine eindeutigen Molekülionenspitzen ergeben, durch Anwendung der FI- oder FD-Technik die Molekülionen nachzuweisen sind. Damit ist nicht nur eine Molekulargewichtsbestimmung von kleinsten Substanzmengen ermöglicht worden, sondern bei Verwendung eines hochauflösenden Massenspektrometers auch eine Bestimmung der Bruttoformel (s. ^[1, 2]) der zu untersuchenden Moleküle.

4.2. Informationen, die aus den FI-Fragmentionen für die Strukturbestimmung zu gewinnen sind

In den FI- treten ebenso wie in den ES-Massenspektren charakteristische Massenlinien von Bruchstückionen auf, welche Hinweise auf die Struktur der untersuchten Verbindungen liefern. Die Intensität der Bruchstücklinien ist bei FI zwar wesentlich kleiner als bei ES, aber gleichzeitig ist auch die Zahl dieser Linien im Falle der Feldionisation wesentlich geringer, weil die Zahl der möglichen Reaktionswege für den Zerfall der Molekülionen viel kleiner ist als bei der Molekülionisierung durch 70-eV-Elektronen. Reaktionen, die in mehreren Stufen nacheinander ablaufen, treten bei FI nur selten und in sehr geringer Intensität auf.

Das FI-Bruchstückionenspektrum kann manchmal aus zwei Gründen eine wertvolle Ergänzung zum ES-Spektrum bilden:

1. Die Intensitätsverteilung der Fragmentionen ist bei FI wegen der starken Polarisation der Moleküle anders als bei ES, und die Spektren sind wegen der geringen Zahl der Linien oft viel leichter zu interpretieren.
2. Es gibt extrem instabile Molekülionen, die bei Anwendung der ES-Technik nicht nur durch das Fehlen von Molekülionenlinien, sondern auch durch das Fehlen einiger Fragmentionenlinien im Massenbereich etwas unterhalb der Molekülionenlinien charakterisiert sind. Bei FI werden diese für die Strukturbestimmung manchmal wichtigen Massenlinien oft sichtbar, wie anschließend durch einige Beispiele gezeigt wird.

Zum ersten Punkt ist zu bemerken, daß bei FI am charakteristischsten die Bruchstücklinien von aliphatischen Verbindungen oder cyclischen Verbindungen

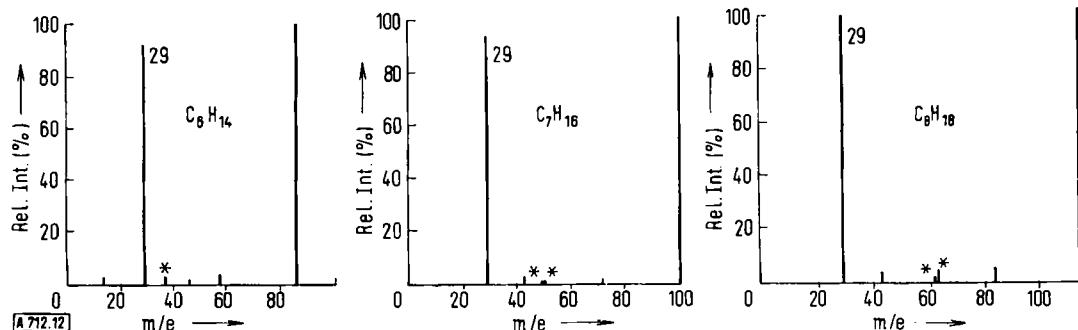


Abb. 12. FI-Massenspektren von n-Hexan, n-Heptan und n-Octan an Platin spitzen bei hohen Feldstärken. Charakteristische C_2H_5^+ -Fragmentionen ($m/e = 29$). Metastabile Ionen sind durch Kreuze gekennzeichnet.

[43] A. J. B. Robertson, persönliche Mitteilung.

mit längeren Seitenketten sind. Ohne solche Seitenketten liefern cyclische Systeme oft weniger charakteristische FI-Massenspektren.

Die im Vergleich zu den Molekülionen bei ihren normalen Massenpositionen erscheinenden FI-Fragmentionen entstehen durch „Felddissoziation“ [44]. Ihre Intensität wächst sehr stark mit der Feldstärke an. Bei Draht- oder Schneidenemittoren, die mit Mikronadeln bedeckt sind, beträgt die Feldstärke etwa $5 \cdot 10^7$ bis $7 \cdot 10^7$ V/cm. (Bei wesentlich höheren Feldstärken reißen die Mikronadeln ab.) In diesem Feldstärkebereich liefern n-Alkane Fragmentionen mit relativen Intensitäten von maximal etwa 1%. Werden dagegen Spitzenemitter verwendet, mit denen wesentlich höhere Felder erzeugt werden, so kann die Intensität der $C_2H_5^+$ -Fragmentlinien ($m/e = 29$) auf 100% ansteigen, wie Abbildung 12 zeigt.

Das Fragment $m/e = 29$ ist das charakteristischste in den FI-Massenspektren der n-Alkane, unabhängig vom Molekulargewicht. Seine Bevorzugung ist darauf zurückzuführen, daß sich die n-Alkane nach der Ionisierung im gestreckten Zustand vor der Spitzenoberfläche befinden. Das Feld tendiert zu einer Verschiebung der Ladung bis zum spitzenfernen Ende des Moleküls, während als gegenläufiger Effekt die Ionisierungsenergie von Orbitalen, die mehr am Molekülende lokalisiert sind, zu den mehr in der Molekülmitte lokalisierten Orbitalen abnimmt. Eine Energiebilanz zeigt, daß die Abspaltung eines $C_2H_5^+$ -Ions aus dem Molekülion am günstigsten ist [44]. Durch quantenmechanische Berechnung der Ladungsverteilung gestreckter n-Alkanionen in einem hohen elektrischen Feld erhielt Lorquet [45] das gleiche Ergebnis.

Für geradkettige primäre Amine ist die Abspaltung von $CH_2NH_2^+$ -Fragmenten ($m/e = 30$) charakteristisch. Typisch ist für diese Fragmente auch die starke,

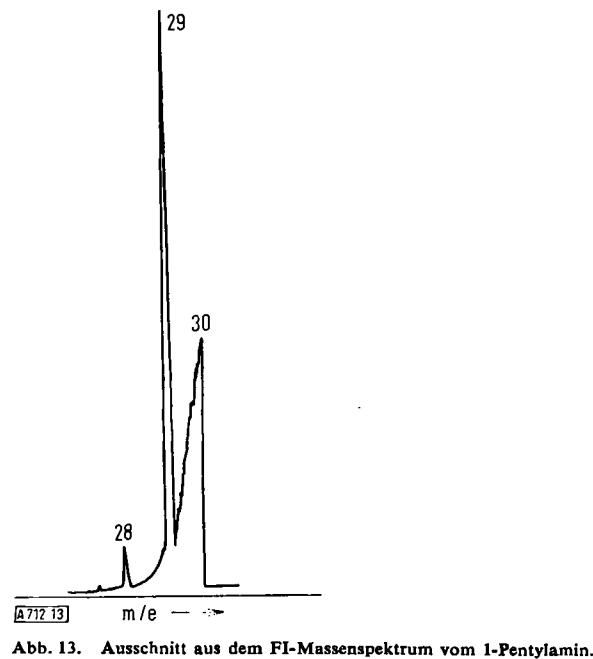


Abb. 13. Ausschnitt aus dem FI-Massenspektrum vom 1-Pentylamin. Typische Verbreiterung der $CH_2NH_2^+$ -Massenlinie ($m/e = 30$).

[44] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 19a, 71 (1964).

[45] J. C. Lorquet, Molecular Physics 9, 29 (1965).

[46] H. D. Beckey u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 20a, 169 (1965).

unsymmetrische Verbreiterung der Linien [46], wie Abbildung 13 zeigt.

Weitere homologe Reihen organischer Verbindungen sind durch andere charakteristische Fragmentlinien gekennzeichnet, primäre Alkohole [47] z.B. durch CH_2OH^+ -Ionen ($m/e = 31$) und 1-Olefine [48] durch $CH_2=CH-CH_2^+$ -Ionen ($m/e = 41$).

Es sollen nun einige Beispiele für den Fall gegeben werden, daß mit dem Fehlen von Molekülionen bei ES auch einige wichtige Fragmentionen im oberen Massenbereich ausbleiben.

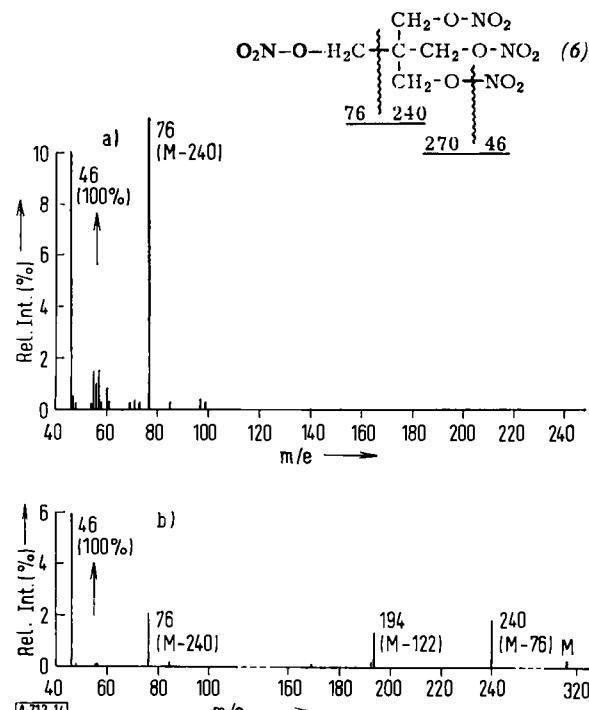


Abb. 14. a) Elektronenstoß- und b) Feldionisations-Massenspektren von Pentaerythrit-tetrinitrat (6) [31].

Abbildung 14 zeigt die ES- und FI-Massenspektren von Pentaerythrit-tetrinitrat (6), einer extrem instabilen Verbindung, die zur Zündung fester Treib- und Explosionsstoffe benutzt wird (nach Brunnée [31]). Im ES-Spektrum ist kein Fragment oberhalb $m/e = 76$ erkennbar, während im FI-Spektrum außer einer schwachen Molekülionenlinie zwei für die Struktur sehr charakteristische Fragmentionenlinien bei $m/e = 194$ und 240 erscheinen.

Damico [49] hat die ES- und FI-Massenspektren einer Reihe von Pestiziden miteinander verglichen. Abbildung 15 zeigt die Spektren von Temik-Sulfoxid (7). Im ES-Spektrum fehlen die Molekülionenlinien und die für die Struktur wichtige Massenlinie $m/e = 131$, die beide im FI-Spektrum vorhanden sind. Die ebenfalls charakteristische Massenlinie $m/e = 63$ hebt sich im FI-Spektrum deutlicher ab als im linienreichen Gebiet um diese Massenlinie im ES-Spektrum (weitere Beispiele s. [49]).

[47] H. D. Beckey u. P. Schulze, Z. Naturforsch. 21a, 214 (1966).

[48] H. D. Beckey u. P. Schulze, Z. Naturforsch. 20a, 1329 (1965).

[49] J. N. Damico, R. P. Barron u. J. A. Sphon, Int. J. Mass Spectrometry Ion Physics 2, 161 (1969).

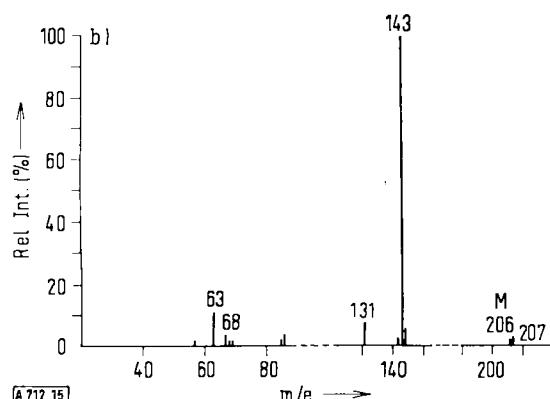
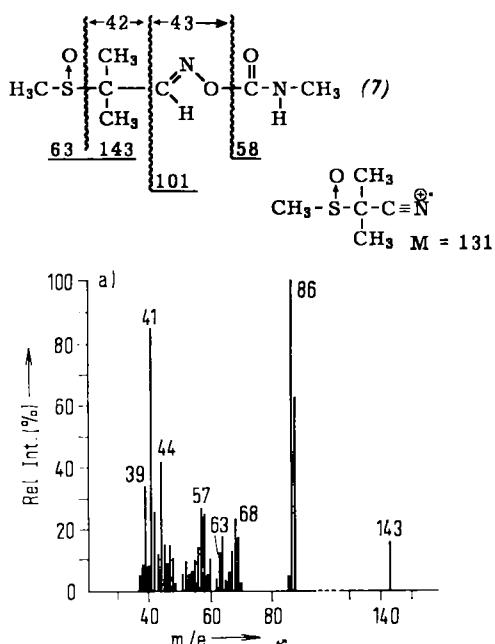


Abb. 15. a) Elektronenstoß- (70°C) und b) Feldionisations-Massenpektren (65°C) von Temik-Sulfoxid (7), $M = 206$ [49].

5. Reaktionskinetische Untersuchungen mit dem FI-Massenspektrometer

Fragen der Kinetik und des Mechanismus des Zerfalls organischer Ionen hängen eng mit dem Problem der Strukturanalyse zusammen. Die FI-Massenspektrometrie kann zu diesem Fragenkomplex neue Beiträge liefern, die hier kurz behandelt werden sollen [4].

Der wichtigste Gesichtspunkt ist der, daß im FI-Massenspektrometer extrem schnelle Zerfallsprozesse isoliert von den langsameren gemessen werden können, im Gegensatz zum ES-Massenspektrometer, welches über einen weiten Bereich schneller und langsamerer Reaktionen integriert. Fragmentationen, die im FI-Massenspektrometer bei ihren normalen Massenzahlen (bezogen auf die Molekülionen) erscheinen, müssen in einem Zeitbereich von $5 \cdot 10^{-14}$ bis $3 \cdot 10^{-12}$ s entstanden sein. Später entstehende Fragmentionen machen sich entweder als Ausläufer stark verbreiterter Massenlinien oder als metastabile Massenlinien bemerkbar. Die normalen Fragmentionen-Massenlinien im ES-Spektrum entstehen hingegen durch Zerfalls-

prozesse, die sich in einem Bereich von etwa $5 \cdot 10^{-14}$ bis 10^{-6} s nach der Molekülionisierung abspielen.

Die Ursache dafür, daß im FI-Spektrum auf den normalen Massenpositionen nur extrem schnell gebildete Fragmentionen nachweisbar sind, liegt im extrem großen Potentialgradienten vor dem FI-Emitter. Bei einem Feld von 10^8 V/cm , d.h. $1 \text{ V}/\text{\AA}$, hat ein Molekülion nach der Durchquerung einer Flugstrecke von einigen Å bereits eine Potentialdifferenz von einigen Volt durchlaufen. Zerfällt es dann an dieser Stelle niedrigeren Potentials, so haben die Fragmentionen eine kleinere kinetische Energie als die am Ionisierungsplatz entstandenen Fragmentionen. Dies macht sich in einer Verschiebung der Massenpositionen im Spektrum in Richtung kleinerer Massenzahlen bemerkbar.

Ohne auf die mathematischen Einzelheiten einzugehen [4, 50, 51], soll hier kurz gezeigt werden, wie man von der beobachteten Massenverschiebung ΔM zur Reaktionszeit Δt der zerfallenden Ionen gelangt. Aus dem beobachteten ΔM -Wert kann man mit Hilfe der Massenspektrometer-Grundgleichung die Potentialdifferenz ΔU zwischen dem Ionisierungs- und dem Zerfallsort berechnen. Aufgrund der Geometrie des FI-Emitters und der Gegenelektrode läßt sich die Potentialverteilung zwischen diesen Elektroden berechnen und aus dem jeweiligen ΔU -Wert der Abstand Δx zwischen Ionisierungs- und Zerfallsort ableiten. Schließlich erhält man durch Integration der Bewegungsgleichung für das Molekülion die Zerfallszeit Δt . Insgesamt ergeben sich also die Korrelationen

$$\Delta M \rightarrow \Delta U \rightarrow \Delta x \rightarrow \Delta t$$

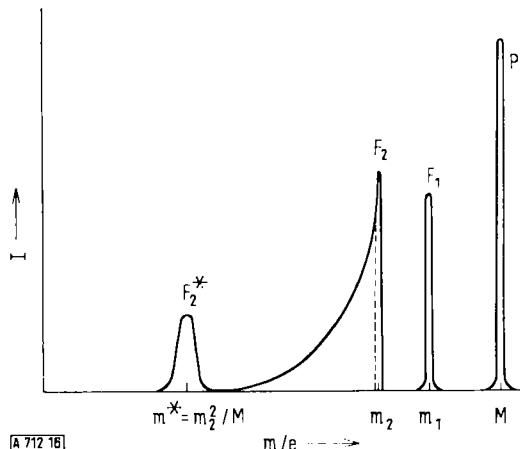


Abb. 16. Schematische Darstellung der Linienformen in FI-Massenpektren. P = Molekülionenlinie, F₁ = Massenlinie von Fragmentionen, die an der Emitteroberfläche gebildet werden, F₂ = stark verbreiterte Massenlinie von Fragmentionen, die in der Gasphase im elektrischen Felde zerfallen, F₂' = Massenlinie metastabiler Ionen, die im feldfreien Raum des Massenspektrometers vor dem Eintritt in das Magnetfeld gebildet werden.

Abbildung 16 zeigt schematisch die Linienformen der Molekülionen und der verschiedenen Fragmentionen im FI-Massenspektrometer. Die Form der entweder an der Emitteroberfläche oder in der Gasphase innerhalb 10^{-13} bis $3 \cdot 10^{-12}$ s gebildeten Fragmentionen F₁

[50] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 16a, 505 (1961).

[51] H. D. Beckey u. H. Knöppel, Z. Naturforsch. 21a, 1920 (1966).

ist ebenso scharf wie die der Molekülionen. Stark verbreiterte Fragmentionenlinien F_2 können auf Zerfallsprozesse zwischen $3 \cdot 10^{-11}$ und 10^{-8} s zurückgeführt werden. Die „metastabile“ Fragmentspitze F_2^* beinhaltet Fragmentionen, die innerhalb von 10^{-8} bis $3 \cdot 10^{-6}$ s gebildet worden sind. Diese metastabilen Ionen erscheinen – ebenso wie im ES-Massenspektrum – bei einer scheinbaren Massenzahl $m^* = m_2^2/M$, wobei m_2 die wahre Masse des Fragments und M die Molekülionenmasse bedeuten. Durch Auswertung der stark verbreiterten Massenlinie nach der oben geschilderten Methode und Analyse des Zerfallszeit-spektrums der metastabilen Ionen mit einer Gegenfeldmethode^[52] konnten gemeinsam mit Tenschert^[4] die mittleren Zerfallszeiten mehrerer organischer Ionen erstmals über einen extrem großen Zeitbereich ($3 \cdot 10^{-11}$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ s) verfolgt werden.

Als wichtigstes Ergebnis ist festzustellen, daß bei diesen Zerfallsreaktionen nicht nur eine einzige oder wenige diskrete Geschwindigkeitskonstanten k auftreten, sondern ein ganzes Spektrum solcher Konstanten, das im Rahmen der Meßgenauigkeit als quasi-kontinuierlich bezeichnet werden muß. Damit ist eine der Grundhypthesen der „Quasi Equilibrium Theory“ (QET)^[53, 54] der Massenspektren für große Moleküle bestätigt worden. Zu ähnlichen Schlüssen gelangten Hertel, Osberghaus und Ottinger^[55-57] aufgrund von

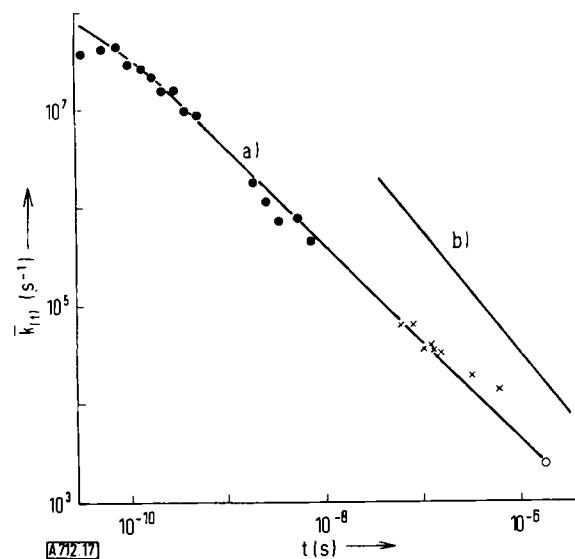
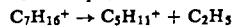


Abb. 17. a) Mittlere Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}_t für den Zerfall von n-Heptanionen



als Funktion der Zeit nach der Feldionisierung. Die \bar{k}_t -Werte wurden gewonnen aus: (●) der stark verbreiterten Fragmentionenlinie (×) der mit einem Gegenfeld erzeugten Massenlinie, (○) der normalen metastabilen Massenlinie. b) Zum Vergleich: \bar{k}_t -Werte aus Elektronenstoß-experimenten von Hertel und Ottinger [56, 57]. (Höhere \bar{k}_t -Werte wegen größerer Energieübertragung durch 70-eV-Elektronen.)

[52] H. D. Beckey, A. Heindrichs u. G. Tenschert, Z. Instrumentenkunde 75, 195 (1967).

[53] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig u. H. Eyring, Proc. nat. Acad. Sci. USA 38, 667 (1952).

[54] H. M. Rosenstock u. M. Krauss, Advances Mass Spectrometry 2, 251 (1963); in F. W. McLafferty: Mass Spectrometry of Organic Ions. Academic Press, New York 1963, S. 1.

[55] O. Osberghaus u. Ch. Ottinger, Physic. Rev. Letters 16, 121 (1965).

[56] Ch. Ottinger, Z. Naturforsch. 22a, 20 (1967).

[57] I. Hertel u. Ch. Ottinger, Z. Naturforsch. 22a, 1141 (1967).

Elektronenstoßexperimenten, die allerdings keinen so großen Zeitbereich wie die hier beschriebenen FI-Experimente umfaßten.

Abbildung 17 zeigt die Verteilung der mittleren Geschwindigkeitskonstanten

$$\bar{k}_t = - \frac{1}{N(t)} \cdot \frac{dN}{dt}(t)$$

als Funktion der Zerfallszeit.

Aus der Tatsache, daß man durch FI-Massenspektrometrie zwischen sehr schnellen ($5 \cdot 10^{-14}$ bis $3 \cdot 10^{-12}$ s) und langsameren Zerfallsreaktionen ($3 \cdot 10^{-12}$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ s) unterscheiden kann, lassen sich reaktionskinetische Anwendungsmöglichkeiten ableiten.

Umlagerungen organischer Ionen sind oft einerseits mit einem niedrigen Frequenzfaktor, andererseits mit einer niedrigen Aktivierungsenergie verbunden. Wenn den Ionen wie im ES-Massenspektrometer hinreichend viel Zeit zur Verfügung steht (maximal $3 \cdot 10^{-6}$ s), dann werden die Umlagerungsprozesse wegen der niedrigen Aktivierungsenergie sehr intensiv sein. Die entsprechenden „Umlagerungslinien“ sind oft die stärksten im Massenspektrum. Bei der Feldionisierung stehen dem Molekülion jedoch nur maximal etwa $3 \cdot 10^{-12}$ s zur Verfügung, wenn das Umlagerungsfragment in der normalen Massenposition erscheinen soll. Diese Zeitspanne reicht bei Umlagerungsreaktionen oft nicht aus; die entsprechende Massenlinie ist dann extrem klein oder überhaupt nicht nachweisbar.

Aus diesen Gründen ist ein Vergleich von Elektronenstoß- und Feldionisationsmassenspektrum von Umlagerungsreaktionen von Interesse. Man bildet bei diesem Vergleich einen Quotienten

$$R = \left(\frac{I_{FI}^i}{I_{EI}^b} \right) \cdot \left(\frac{I_{EI}^b}{I_{FI}^i} \right)$$

wobei I die Ionenintensitäten bedeuten und die Indices i bzw. b sich auf das i -te Fragment bzw. die Basislinie (die intensivste im Spektrum) beziehen. Für Umlagerungen sollte dieser Faktor, R_u , sehr klein sein, für direkte Bindungsbrüche sollte der entsprechende R_d -Faktor hingegen wesentlich größer sein.

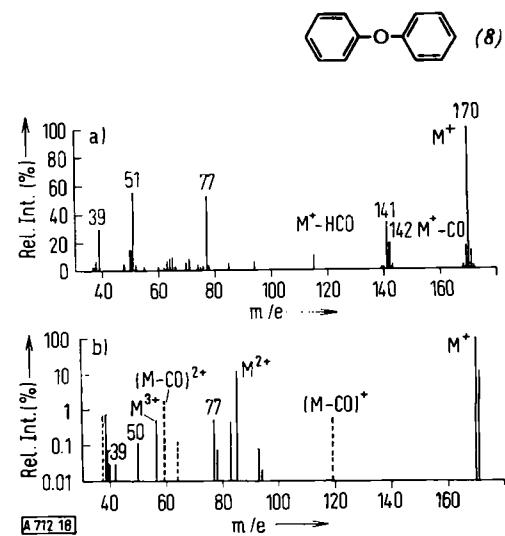


Abb. 18. a) Elektronenstoß- und b) Feldionisations-Massenspektren von Diphenyläther (8) (Levens [4]). (Zur Beachtung: Obere Intensitäts-skala linear, untere logarithmisch.) Metastabile Massenlinien sind auf der beobachteten Massenposition gestrichelt. Drahttemperatur 350 °C.

Wir konnten mit *Levsen*^[4] für eine größere Zahl von Umlagerungsreaktionen zeigen, daß das Verhältnis des kleinsten R_d-Faktors für ein gegebenes Molekül (R_{dmin}) immer größer als der R_u-Wert desselben Moleküls ist. Abbildung 18 illustriert diesen Effekt am Beispiel der ES- und FI-Massenspektren von Diphenyläther (8). Im FI-Spektrum ist selbst bei größter Empfindlichkeit keine (M-CO)-Massenlinie zu finden, während ihre relative Intensität im ES-Spektrum 20.3 % beträgt (s. [3]). Zu einem späteren Zerfallszeitpunkt kann dieses Fragmention allerdings auch im FI-Massenspektrometer gebildet werden. Es ist dann in der Massenposition des metastabilen Ions nachweisbar, wie Abbildung 18 zeigt.

Während bei den bisher untersuchten Skelett-Umlagerungsreaktionen die zugehörigen Massenlinien im FI-Spektrum ohne Ausnahme extrem schwach waren, wurden für eine Reihe von H-Atom-Umlagerungsreaktionen intensive Massenlinien im FI-Spektrum gefunden^[32, 49, 58]. Nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen liegt die Erklärung in einigen Fällen darin, daß bestimmte Adsorptionszustände bereits an den Oberflächen des FI-Emitters eine Umlagerung begünstigen. Die Dissoziation des umgelaugerten Molekülions erfolgt bei der Felddesorption. In den meisten Fällen erscheinen intensive H-Umlagerungslinien im FI-Spektrum jedoch nicht auf der „normalen“ Massenposition, sondern um einige Zehntel Masseneinheiten verschoben, d.h. der Zerfall erfolgt nach etwa 10⁻¹¹ sec in der Gasphase. Dies ist in Übereinstimmung mit dem oben genannten allgemeinen Postulat, daß die Frequenzfaktoren für Umlagerungsreaktionen, v_u, gegenüber den Frequenzfaktoren für direkte Bindungsspaltungen, v_d, stark vermindert sein sollten. (v_d ≈ 3 × 10¹³ sec⁻¹, v_u ≈ 10¹¹ sec⁻¹, wie sich aus einer Abschätzung ergibt.)

6. Quantitative Analysen mit dem FI-Massenspektrometer

Seit langem werden quantitative Analysen von Mischungen organischer Verbindungen mit dem Elektronenstoß-Massenspektrometer erfolgreich durchgeführt. Eine Ergänzung dieser analytischen Methode durch die Feldionisationstechnik scheint daher bei Mischungen mit relativ wenigen Komponenten nicht erforderlich zu sein. Die Situation ist anders bei Mischungen, die eine sehr große Zahl von Komponenten enthalten (Erdöl- oder Benzinproben mit 300–500 Komponenten). Eine genaue Identifizierung jeder einzelnen Komponente allein mit dem ES-Massenspektrometer ist dann nicht mehr möglich. Man begnügt sich in diesen Fällen meist mit einer massenspektrometrischen Gruppenanalyse^[59], durch die z.B. der relative Anteil an n-Alkanen, n-Alkenen, Cycloalkanen, Cycloalkenen, Aromaten etc. festgestellt wird. Außerdem ist eine Totalanalyse solcher Mischungen im Prinzip möglich, wenn sämtliche Komponenten zu-

[58] P. Schulze, W. J. Richter u. A. C. Burlingame, 17. Annual Conf. on Mass Spectrometry, Dallas 1969.

[59] G. Franck in H. Kienitz: Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 323.

nächst durch einen Kapillar-Gaschromatographen getrennt und anschließend durch ein ES-Massenspektrometer identifiziert werden. Häufig werden allerdings nicht alle Komponenten gaschromatographisch getrennt, und außerdem muß bei diesem Kombinationsverfahren eine große Datenflut in Kauf genommen werden.

Manchmal ist es – z.B. für die Charakterisierung eines neuen Kraftstoffes – nicht erforderlich, alle 300–500 Komponenten einzeln zu identifizieren, sondern es genügt eine Information, die nur etwas über das Ergebnis der normalen Gruppenanalyse hinausgeht. Eine wichtige Zusatzinformation könnte z.B. die Molekulargewichtsverteilung innerhalb jeder Gruppe sein. Diese Verteilung kann man mit dem FI-Massenspektrometer in einer Weise ermitteln, die gegenüber der ES-Methode sehr vereinfacht ist. Allerdings kann aus dem FI-Massenspektrum nicht die Isomerengeverteilung bei einer gegebenen Massenzahl abgeleitet werden. Insofern wäre eine Kombination der Molekulargewichtsanalyse nach der FI-Methode mit einer ES-Gruppenanalyse empfehlenswert.

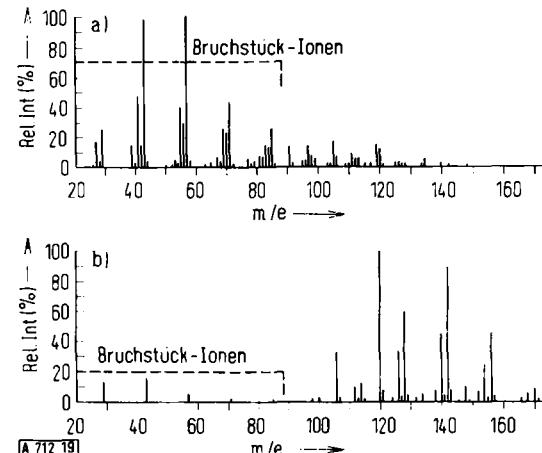


Abb. 19. a) 70-eV-Elektronenstoß- und b) Feldionisations-Massenspektren einer Benzinprobe [62].

Abbildung 19 verdeutlicht, warum die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung mit dem FI-Massenspektrometer einfacher als mit dem ES-Massenspektrometer ist. Beim Elektronenstoß sind die Molekülionenintensitäten einiger Komponenten extrem klein, und außerdem können sie von Bruchstückionen aus Molekülen mit größerer Massenzahl überlagert sein. Beide Schwierigkeiten werden bei der FI-Methode vermieden.

Wenn man die Molekulargewichtsverteilung in einer Mischung quantitativ erfassen will, muß man die Empfindlichkeitskoeffizienten für die einzelnen Massengruppen mit Hilfe einer Eichmischung bestimmen. Die gemessenen Höhen der Massenlinien im Eichspektrum dividiert durch die eingewogenen zugehörigen Stoffmengen ergeben direkt die mittleren Empfindlichkeitskoeffizienten für die Stoffe gleicher Masse. Allerdings setzt diese einfache Methode voraus, daß die Eichmischung und die unbekannte Probe sehr ähnlich zusammengesetzt sind. Wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, gelingt eine recht genaue Analyse mit dem FI-Massenspektrometer, wie Tabelle 2 zeigt.

Bei den Tabelle 2 zugrundeliegenden Versuchen von *Hippe*^[60] wurden zwei synthetische Benzinproben^[*] benutzt, von denen eine als Eichmischung und die andere als zu analysierende Probe diente.

Tabelle 2. FI-massenspektrometrische Analyse einer synthetischen Benzinmischung.

Masze	Einwaage (Gew.-%)	Analysenergebnis		mittlere Abweichung (Gew.-%)
		16. Dez. (Gew.-%)	4. Jan. (Gew.-%)	
68	0.49	0.45	0.48	-0.02
70	3.23	3.04	3.15	-0.13
72	9.38	8.57	9.19	-0.50
78	19.01	18.28	17.88	-0.92
82	0.11	0.08	0.14	0
84	3.01	3.03	3.08	+0.05
86	6.46	6.39	6.70	+0.18
92	13.41	13.90	13.17	+0.12
96	0.11	0.11	0.09	-0.01
98	1.63	1.70	1.65	+0.05
100	5.59	5.95	5.98	+0.38
106	18.24	18.95	18.02	+0.24
112	2.32	2.35	2.31	+0.01
114	5.91	5.93	5.97	+0.04
120	7.68	7.35	7.83	-0.09
126	0.20	0.21	0.20	0
128	1.38	2.02	2.02	+0.64
134	1.39	1.29	1.56	+0.03
142	0.10	0.09	0.11	-0.01
148	0.35	0.31	0.46	+0.03

Normalerweise wird die Zusammensetzung einer neuen Probe nur in großen Zügen bekannt sein, so daß die obengenannte Bedingung einer sehr ähnlichen Zusammensetzung von Probe und Eichmischung nicht erfüllt ist. *Hippe*^[60] konnte zeigen, daß die Empfindlichkeitskoeffizienten von Substanzen im C₁- bis C₁₀-Bereich bei der Feldionisation von viel mehr Parametern abhängen und viel empfindlicher mit diesen Parametern variieren als bei der Elektronenstoß-Ionisation. Beispielsweise hängen die Empfindlichkeitsfaktoren der FI-Massenlinien u.a. von folgenden Faktoren stark ab: Zusammensetzung der Mischung, chemische Eigenschaften der Komponenten, zeitliche Reihenfolge der Eingabe der Komponenten, jeweiliger Zustand der mit Chemisorbat bedeckten FI-Emitteroberflächen etc. Diese Effekte beruhen darauf, daß die Moleküle überwiegend im adsorbierten Zustand feldionisiert werden, wobei sie im Adsorptionszustand mannigfaltigen Wechselwirkungen mit dem Adsorbens und den Nachbarmolekülen ausgesetzt sind.

Man muß für genauere Analysen daher ein Iterationsverfahren anwenden, bei dem in der ersten Stufe z.B. alle Komponenten in gleichen Verhältnissen in die Eichmischung gegeben werden, worauf nach Feststellung des Analysenergebnisses in erster Näherung eine zweite Eichmischung hergestellt wird, die dem ersten Analysenergebnis wesentlich besser angepaßt ist. Die Eichmischung braucht nicht alle Komponenten der Probe zu enthalten, sondern nur eine oder wenige Komponenten für jede Massenzahl, die in der Probe auftritt. Dabei müssen für die jeweiligen Massengruppen repräsentative Eichkomponenten ausgewählt werden. Was durch die Einfachheit der FI-Massen-

[60] K. G. *Hippe* u. H. D. *Beckey*, unveröffentlichte Ergebnisse.

[*] Die Proben wurden von Dr. R. D. *Behling*, BP-Hamburg, zur Verfügung gestellt.

spektren einerseits gewonnen wird, geht also andererseits teilweise durch den Aufwand des Iterationsverfahrens wieder verloren.

Die eben geschilderten Komplikationen treten offensichtlich dann nicht auf, wenn die Empfindlichkeitskoeffizienten aller Komponenten einer Mischung annähernd gleich sind. Diese Voraussetzungen sind anscheinend bei hochsiedenden Alkan-Fraktionen gegeben. Erstens werden die Unterschiede der Feldionisierungswahrscheinlichkeiten mit steigendem Molekulargewicht immer kleiner, und zweitens fehlen in den genannten Proben Beimengungen von Olefinen, welche die Empfindlichkeitskoeffizienten stark beeinflussen.

Mead^[61] hat mit einem FI-Massenspektrometer Alkan-Fraktionen im Siedebereich von 300–500 °C untersucht. Bei wiederholten Aufnahmen der Spektren ergaben sich Änderungen in den relativen Höhen der Massenlinien von etwa ±5 %. Jedes Spektrum wurde daher drei- bis viermal gemessen und ein Mittelwert gebildet. Es wurden Eichdaten für die Haupttypen der Komponenten – n-Alkane, Iso- und Cycloalkane sowie Alkylbenzole – gewonnen. Dabei stellte sich heraus, daß die Empfindlichkeitskoeffizienten für die Molekülionen der n-Alkane im C₂₀- bis C₄₀-Bereich gleich sind. Die Variation der Empfindlichkeitskoeffizienten der übrigen Verbindungsgruppen liegt im C₂₀- bis C₄₀-Bereich ebenfalls nur innerhalb der Meßfehlergrenzen. Man kann daher für jede der vier wichtigen Verbindungsgruppen (n-Alkane, Iso- und Cycloalkane, Alkylbenzole) einen mittleren, im Bereich C₂₀–C₄₀ konstanten Empfindlichkeitskoeffizienten angeben.

Das Verhältnis von n-Alkanen zu Isoalkanen kann aus den FI-Massenspektren natürlich nicht direkt abgeleitet werden, weil diese jeweils die gleichen Molekülionenlinien liefern. Wie oben bereits erwähnt, kann jedoch dieses Verhältnis entweder durch die übliche Elektronenstoß-Gruppenanalyse mit Hilfe charakteristischer Fragmentionenlinien gewonnen werden, oder noch einfacher durch die Molekularsieb-Technik. Dabei wird jeweils vor und nach der Molekularsiebbehandlung der Probe ein FI-Massenspektrum aufgenommen. Durch das Molekularsieb werden die n-Alkane praktisch quantitativ adsorbiert, so daß sich deren relativer Anteil aus der Differenz der beiden Spektren ergibt.

Tabelle 3. Analyse des ASTM-Wachses Nr. I.
(ES-Analyse: Mittelwert aus den Resultaten von acht Laboratorien.)

	ES (Gew.-%)	FI (Gew.-%)
n-Alkane	C _n H _{2n+2}	70.0
Isoalkane	C _n H _{2n+2}	12.8
Monocyloalkane	C _n H _{2n}	14.2
Bicycloalkane	C _n H _{2n-2}	2.1
Tricycloalkane	C _n H _{2n-4}	...
Alkylbenzole	C _n H _{2n-6}	0.8
Indane u. Teraline	C _n H _{2n-8}	0.09

[a] Molekularsieb-Absorption.

[61] W. L. *Mead*, Analytic. Chem. 40, 743 (1968).

[62] H. D. *Beckey* u. G. *Wagner*, Z. analyt. Chem. 197, 58 (1963).

Tabelle 3 zeigt das Ergebnis einer derartigen FI-Analyse von Mead^[61] im Vergleich zu den mittleren Analysenwerten, die in acht Laboratorien mit ES-Massenspektrometern erhalten wurden. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist – abgesehen vom Verhältnis der n-Alkane zu den Isoalkanen – recht gut. Diese Unstimmigkeiten brauchen jedoch nicht in der Feldionisationsmethode begründet sein.

Der Nachweis von Tricycloalkanen scheint bei FI eindeutiger gesichert zu sein als bei ES, denn in letzterem Falle werden keine Angaben gemacht. Das gleiche gilt für die Indane und Tetraline, deren Anwesenheit in der Probe von einigen ES-Massenspektrometer-laboratorien berichtet wurde, von anderen nicht. Die Molekulargewichtsverteilung für die Gruppen ergibt sich unmittelbar aus den FI-Massenspektren.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Analyse hochsiedender Vielkomponenten-Kohlenwasserstoffmischungen mit einem FI-Massenspektrometer sehr viel einfacher durchführen läßt, wenn die Empfindlichkeitskoefzienten der Substanzgruppen konstant sind. Aufwendige Berechnungen bei der Spektrenauswertung entfallen, und die Lösung von extrem großen Matrizen-systemen und die Berücksichtigung der Überlagerung von Fragmenten schwererer Komponenten mit den leichteren Komponenten ist nicht erforderlich. Der Nachweis von Spurenkomponenten in einer Mischung ist bei FI eindeutiger als bei ES; diese Aussage ist nicht auf die hier besprochenen hochsiedenden Kohlenwasserstoffmischungen beschränkt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Wanless^[63,64] „FI-metastable-maps“ aufgestellt hat, die eine vereinfachte Identifizierung von Isomeren in Kohlenwasserstoffmischungen gestatten. Bei der Feldionisation unpolarer Verbindungen entstehen metastabile Fragmente praktisch nur aus den Molekülionen und nicht aus primären Fragmentionen. Aufgrund einer exakten Messung der scheinbaren Masse m^* der metastabilen Fragmente ($m^* = m^2/M$, m = tatsächliche Masse der Fragmente, M = Molekülionenmasse) läßt sich mit den Tabellen (FI-metastable-maps) eine eindeutige Zuordnung der metastabilen Ionen zu den zugehörigen Molekülionen erzielen. Isomere der gleichen Massenzahl unterscheiden sich in der Häufigkeitsverteilung der entsprechenden metastabilen Ionen. Auf diese Weise wird eine einfache Korrelation zwischen der Struktur der Verbindungen und den metastabilen Ionen erreicht, ohne daß das FI-Spektrum von Mischungen durch Fragmentionen überladen wird, die beim Elektronenstoß auf gleichen Massenzahlen erscheinen können, obwohl sie aus Verbindungen verschiedenen Molekulargewichts entstehen.

Die in dieser Übersicht angeführten eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Union Rheinische Braunkohlenkraftstoffe unterstützt, denen an dieser Stelle gedankt sei.

Eingegangen am 22. April 1969 [A 712]

[63] G. G. Wanless u. G. A. Glock jr., Analytic. Chem. 39, 2 (1967).

[64] G. G. Wanless, Advances Spectroscopy Fuels Related Materials, im Druck.

Nichtenzymatische Aktivierung von molekularem Stickstoff

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[*]

Man kennt heute mehrere Übergangsmetall-Komplexe, die molekularen Stickstoff aus der Gasphase aufnehmen können. Zum Teil sind die N₂-Metall-Komplexe so stabil, daß sie isoliert und einer Strukturanalyse unterzogen werden können; der Stickstoff erwies sich jedoch dabei bisher als chemisch inert. In anderen Fällen ist in aprotischen Lösungsmitteln Reduktion zu N³⁻ möglich; bei der Hydrolyse oder Alkoholyse wird der Stickstoff in Form von Ammoniak freigesetzt. Die Struktur der intermediären, aktiven N₂-Metall-Spezies kann dort nur durch mechanistische Untersuchungen angenähert werden. In den bisher isolierten, stabilen Komplexen ist der Stickstoff über ein einsames Elektronenpaar in Richtung der Molekülachse („end-on“) gebunden; chemische Aktivität setzt aber möglicherweise Bindung senkrecht zur Molekülachse („edge-on“) voraus.

1. Einleitung

Das Problem der enzymatischen Stickstoff-Fixierung in der Natur beschäftigt Chemiker, Biochemiker und Biologen in gleicher Weise. Während in der Natur – mit Hilfe von Mikroorganismen – der molekulare

Stickstoff unter mildesten Bedingungen aus der Luft genommen und, auf dem Weg über Ammoniak, in lebenswichtige, stickstoff-organische Substanzen eingebaut wird, ist die Industrie gezwungen, Temperaturen von 300 bis 600 °C und Stickstoff-Drücke von einigen Hundert Atmosphären anzuwenden, um die Trägheit des Stickstoff-Moleküls zu überwinden und N₂ in NH₃ überzuführen (Haber-Bosch-Prozeß).

Die Biochemie versucht, den Geheimnissen der Natur auf die Spur zu kommen, indem sie die stickstoff-

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich (Schweiz), Eggbühlstraße 36