

Jörn Müller und Klaus Fenderl

Ion-Molekül-Reaktionen metallorganischer Komplexe, II¹⁾

Sekundär-Ionen in den Massenspektren von Organochrom-Komplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 8. April 1971)

Das Verhalten der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})(\text{CO})_2$ und $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde unter etwas erhöhtem Druck in der Ionenquelle eines Massenspektrometers untersucht. Es finden Ion-Molekül-Reaktionen statt, die zur Bildung von bimetalischen, in einigen Fällen auch zu dreikernigen Sekundär-Ionen führen. Die Stabilisierung der kurzlebigen primären Stoßkomplexe erfolgt durch Abspaltung der jeweils am lockersten gebundenen Ligandenmoleküle. Ausschlaggebend für den Ablauf der Ion-Molekül-Reaktionen sind in den meisten Fällen die Anregungsenergien der ionischen Stoßpartner.

Ion-Molecule Reactions of Organometallic Complexes, II¹⁾

Secondary Ions in the Mass Spectra of Organochromium Complexes

We have studied the behaviour of the complexes $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})(\text{CO})_2$, and $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ under slightly increased pressure in the ion source of a mass spectrometer. Ion-molecule reactions occur leading to the formation of bi- and in few cases trinuclear secondary ions. The short-life primary collision complexes are stabilized by loss of the most loosely bound ligands. The excitation energies of the ionic collision partners are of decisive importance for the course of the ion-molecule reactions.

Ion-Molekül-Reaktionen treten als Folge von Stößen zwischen Ionen und Neutralmolekülen in der Gasphase auf. Da das Ion auf den neutralen Stoßpartner stark polarisierende Kräfte ausübt, sind die Stoßquerschnitte derartiger Prozesse recht hoch. So können Ion-Molekül-Reaktionen im Massenspektrometer oft schon bei geringfügig über das Normalmaß erhöhten Arbeitsdrücken beobachtet werden, wenn man zugleich durch geeignete Einstellung des ionenoptischen Systems für eine genügend lange Aufenthaltsdauer der Ionen im Stoßraum der Ionenquelle sorgt.

Das durch den Stoß zwischen einem Ion P^+ und einem Neutralmolekül N nach



zuerst erzeugte Sekundär-Ion S^+ (primärer Stoßkomplex) erscheint in der Regel nicht im Massenspektrum, da es zu energiereich und folglich extrem kurzlebig ist; es zerfällt im allgemeinen sogleich in Umkehrung seiner Bildung. In günstigen Fällen kann

¹⁾ I. Mitteil.: *J. Müller und K. Fenderl*, Chem. Ber. **103**, 3141 (1970).

eine Stabilisierung von S^+ dadurch erfolgen, daß stabile Neutralteilchen abgespalten werden, die die Überschußenergie als kinetische Energie abführen. Das verbleibende, gegenüber S^+ leichtere Ion läßt sich dann im Massenspektrum beobachten.

In einer vorausgegangenen Arbeit¹⁾ haben wir über Ion-Molekül-Reaktionen von π -Cyclopentadienyl-metallcarbonyl-Komplexen von Vanadin, Mangan und Kobalt berichtet, z. B. über den Prozeß



Die energetische Stabilisierung des zunächst entstandenen, im Massenspektrum nicht auffindbaren primären Stoßkomplexes $(C_5H_5)_2V_2(CO)_8^+$ ist hier also durch die in kationischen Carbonylkomplexen ohnehin leicht erfolgende Abspaltung von CO-Molekülen möglich, was zugleich eine Verfestigung der Bindung zwischen den beiden Hälften des zweikernigen Sekundär-Ions bedingt.

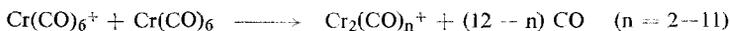
In Fortführung unserer Arbeiten haben wir nun die Verbindungen Chromhexacarbonyl, $Cr(CO)_6$, Dibenzolchrom, $Cr(C_6H_6)_2$, Benzolchromtricarbonyl, $C_6H_6Cr(CO)_3$, Cyclopentadienylchromnitrosyldicarbonyl, $C_5H_5Cr(NO)(CO)_2$, und Dicyclopentadienylchrom, $Cr(C_5H_5)_2$, unter den genannten speziellen Meßbedingungen im Massenspektrometer untersucht. Es sollte u. a. geklärt werden, in welcher Weise die Stabilisierung der primären Stoßkomplexe bei gleichbleibendem Zentralmetall aber unterschiedlichen Liganden erfolgt.

Ergebnisse und Diskussion

Alle nachfolgend aufgeführten Sekundär-Ionen wurden als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen identifiziert. Als wichtigste Kriterien hierfür wurden die Abhängigkeiten der Sekundär-Ionen-Intensitäten vom Quadrat des Gasdruckes im Stoßraum der Ionenquelle und von den Ionenziehspannungen herangezogen¹⁾.

1. Chromhexacarbonyl

Im normalen Primär-Ionen-Massenspektrum von $Cr(CO)_6$ erscheinen neben dem Molekül-Ion $Cr(CO)_6^+$ die Fragmente $Cr(CO)_n^+$ ($n = 0-5$)^{2,3)}. Bei etwas erhöhtem Ionenquellendruck treten zusätzlich die in Tab. 1 aufgeführten Sekundär-Ionen auf, deren relative Intensitäten (bezogen auf das häufigste Sekundär-Ion) für drei verschiedene Elektronenenergien angegeben sind. Die zweikernigen Sekundär-Ionen haben die Zusammensetzung $Cr_2(CO)_n^+$ ($n = 2-11$). Für einen Teil dieser Ionen sind in Tab. 1 auch die Auftrittspotentiale (*A. P.*) angegeben; sie sind innerhalb der Meßfehler gleich dem Ionisierungspotential (*I. P.*) von $Cr(CO)_6$ (8.2 eV⁴⁾). Daraus folgt, daß die Sekundär-Ionen ihre Entstehung in erster Linie Ion-Molekül-Reaktionen verdanken, deren ionischer Stoßpartner das primäre Molekül-Ion $Cr(CO)_6^+$ ist:



Die Untersuchungsmethode gestattet jedoch keine Entscheidung darüber, inwieweit zusätzlich auch Stöße zwischen CO-ärmeren Fragment-Ionen und $Cr(CO)_6$ -Molekülen zu den genannten Sekundär-Ionen führen können.

²⁾ R. E. Winters und R. W. Kiser, Inorg. Chem. **4**, 157 (1965).

³⁾ A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone und F. Grasso, Z. physik. Chem. NF **45**, 79 (1965).

⁴⁾ J. Müller, K. Fenderl und B. Mertschenk, Chem. Ber. **104**, 700 (1971).

Tab. 1. Sekundär-Ionen im Massenspektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_6$

| m/e | Ion | relative Intensität bei | | | $A. P.$ [eV] |
|-------|---------------------------------|-------------------------|-------|------|--------------|
| | | 50 eV | 12 eV | 9 eV | |
| 160 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_2^+$ | 20 | 0.2 | — | |
| 188 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_3^+$ | 30 | 0.2 | — | |
| 216 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_4^+$ | 56 | 0.6 | 7.0 | |
| 244 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_5^+$ | 36 | 7.0 | 10.0 | 8.2 |
| 272 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_6^+$ | 100 | 26 | 17 | 8.1 |
| 300 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_7^+$ | 35 | 100 | 97 | 8.2 |
| 328 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_8^+$ | 1.1 | 20 | 100 | 8.2 |
| 356 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_9^+$ | 0.5 | 10.7 | 87 | 8.2 |
| 384 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^+$ | 0.3 | 11.4 | 91 | 8.2 |
| 412 | $\text{Cr}_2(\text{CO})_{11}^+$ | 0.1 | 3.2 | 21 | 8.3 |
| 492 | $\text{Cr}_3(\text{CO})_{12}^+$ | — | 3.3 | 15 | |
| 520 | $\text{Cr}_3(\text{CO})_{13}^+$ | — | 0.5 | 8 | |
| 548 | $\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}^+$ | — | <0.1 | 0.5 | 8.3 |

Die Zahl der als Folge der Stoßprozesse abgespaltenen CO-Liganden ist umso geringer, je niedriger die Elektronenenergie in der Ionenquelle und damit zugleich die Anregungsenergie des $\text{Cr}(\text{CO})_6^+$ -Ions ist, wie man den Intensitätsangaben in Tab. 1 entnehmen kann. Trägt man den Quotienten aus der Intensität eines Sekundär-Ions und des Primär-Ions $\text{Cr}(\text{CO})_6^+$ gegen die Elektronenenergie auf, so resultieren Kurven mit einem ausgeprägten Maximum. Dies ist in der Abbild. für die Ionen $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^+$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_9^+$ gezeigt. Für die Prozesse

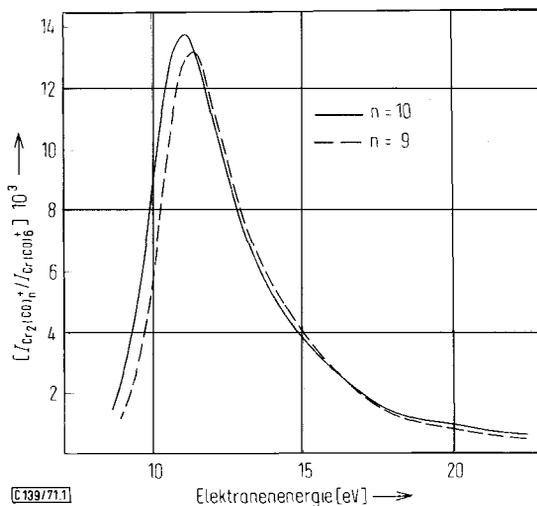


sowie für alle weiteren Ion-Molekül-Reaktionen im betrachteten System existiert also jeweils ein bestimmter Anregungsbereich des ionischen Stoßpartners $\text{Cr}(\text{CO})_6^+$, der zu einem maximalen Wirkungsquerschnitt führt. Diese optimalen Anregungsenergien (im folgenden als E_a bezeichnet) werden zunehmend höher, je mehr CO-Liganden im Zuge der Ion-Molekül-Reaktionen eliminiert werden. Derartige Resonanzprozesse haben wir bereits an anderen Beispielen beobachtet¹⁾.

Interessanterweise treten im Sekundär-Ionen-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ auch die dreikernigen Ionen $\text{Cr}_3(\text{CO})_n^+$ ($n = 12-14$) auf (Tab. 1); das Vorhandensein von drei Cr-Atomen folgt aus der Isotopenverteilung der entsprechenden Peakgruppen im Massenspektrum. Allerdings lassen sich diese Ionen nur bei relativ niederen Elektronenenergien und bei höheren Drucken beobachten. Ihre Intensitäten wachsen mit der 3. Potenz des Gasdruckes. Die Entstehung der dreikernigen Ionen ist auf Stöße zwischen zweikernigen Sekundär-Ionen und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Molekülen zurückzuführen; so dürfte etwa folgender Prozeß stattfinden:



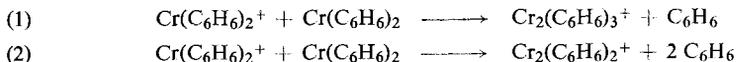
Die Entstehung der dreikernigen Ionen durch Dreierstöße scheidet in Anbetracht der niederen Drucke in der Ionenquelle (ca. 10^{-4} Torr) aus.



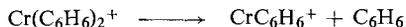
Verhältnis der Intensität von $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^+$ (—) bzw. von $\text{Cr}_2(\text{CO})_9^+$ (---) zur Intensität von $\text{Cr}(\text{CO})_6^+$ als Funktion der (korrigierten) Elektronenenergie

2. Dibenzolchrom

Das Sekundär-Ionen-Spektrum von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ist sehr einfach, da nur die Ionen $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ und $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$ auftreten (Tab. 2). Ihre Aufttrittspotentiale sind dem Ionisierungspotential von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (5.91 eV^{5)) gleich, was auf folgende Ion-Molekül-Reaktionen hindeutet:}



Der Prozeß (2) ist der weitaus häufigere, wie sich aus der vergleichsweise hohen Intensität des Ions $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ ergibt. Die Stabilisierung des im Sekundär-Ionen-Spektrum nicht erscheinenden primären Stoßkomplexes $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_4^+$ erfolgt hier durch Abspaltung intakter Benzol-Liganden. Für den Zerfallsprozeß



Tab. 2. Sekundär-Ionen im Massenspektrum von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (50 eV)

| <i>m/e</i> | Ion | relative Intensität | <i>A. P.</i> [eV] | <i>E_a</i> [eV] |
|------------|---|---------------------|-------------------|---------------------------|
| 260 | $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ | 100 | 5.8 | 10.8 13.2 |
| 338 | $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$ | 1.0 | 6.1 | 10.5 |

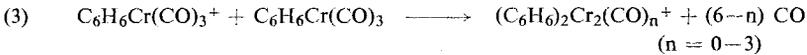
ist eine Energie von 2.9 eV erforderlich⁵⁾⁾; die $\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_6$ -Bindung ist also bereits in $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ nicht sonderlich fest. Die für die Abspaltung von Benzol aus dem primären Stoßkomplex aufzuwendende Energie liegt sicherlich weit unter dem Wert 2.9 eV.

⁵⁾⁾ J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. **12**, 163 (1968).

Die E_a -Werte sind ebenfalls in Tab. 2 angegeben. Für den Prozeß (2) liegt das erste Maximum der Energie/Intensitäts-Kurve und damit die optimale Energie des ionischen Stoßpartners $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ erwartungsgemäß etwas höher als für die Reaktion (1). Beim Prozeß (2) existiert überdies noch ein zweites ausgeprägtes Maximum.

3. Benzolchromtricarbonyl

Die Fragmentierung des Molekül-Ions $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3^+$ ist durch die primäre Abspaltung der CO-Liganden gekennzeichnet^(6,7). Dieser Befund und die Aufttrittspotentiale⁽⁶⁾ der Fragment-Ionen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_n^+$ ($n = 0-2$) und Cr^+ zeigen, daß im Molekül-Ion der Benzol-Ligand fester gebunden ist als die CO-Gruppen. Diese Bindungsverhältnisse spiegeln sich auch in den Ion-Molekül-Reaktionen von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ wider. Die beiden Reihen der Sekundär-Ionen (Tab. 3) werden durch folgende Prozesse erzeugt:



Dies ergibt sich wieder aus den *A. P.*-Werten der Sekundär-Ionen (Tab. 3), die dem *I. P.* von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (7.30 eV⁽⁶⁾) annähernd gleich sind. Bei niederen Elektronenenergien wird der Anteil der nach (4) gebildeten Ionen gegenüber den nach (3) erzeugten stark reduziert. Demgemäß sind auch die E_a -Werte für die Fälle $n = 3$ beim Prozeß (3) niedriger als bei der Reaktion (4) (Tab. 3).

Tab. 3. Sekundär-Ionen im Massenspektrum von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$

| <i>m/e</i> | Ion | relative Intensität bei | | | <i>A. P.</i> [eV] | E_a [eV] |
|------------|--|-------------------------|-------|-------|----------------------|---------------|
| | | 50 eV | 20 eV | 12 eV | | |
| 182 | $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}_2^+$ | 3.5 | 0.2 | 0.2 | | |
| 210 | $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}_2(\text{CO})^+$ | 10.7 | 3.7 | 0.6 | | |
| 238 | $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}_2(\text{CO})_2^+$ | 100 | 100 | 7.3 | | |
| 266 | $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}_2(\text{CO})_3^+$ | 32 | 41 | 39 | 7.2 | 15.1 |
| 260 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_2^+$ | 2.4 | 3.3 | 1.8 | | |
| 288 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_2(\text{CO})^+$ | 0.5 | 0.6 | 0.7 | | |
| 316 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_2^+$ | 3.5 | 7.8 | 13 | | |
| 344 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_3^+$ | 8.4 | 27 | 100 | 7.5 | 11.2 |
| 340 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_3(\text{CO})^+$ | 0.1 | <0.1 | 0.3 | | |
| 368 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_3(\text{CO})_2^+$ | 0.2 | 0.2 | 0.1 | | |
| 396 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_3(\text{CO})_3^+$ | 0.5 | 0.9 | 0.5 | | |
| 424 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_3(\text{CO})_4^+$ | <0.01 | <0.01 | 0.2 | | |
| 452 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_3(\text{CO})_5^+$ | 0.2 | 0.4 | 1.0 | | |
| 480 | $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_3(\text{CO})_6^+$ | 0.1 | 0.3 | 3.9 | 7.2 | 9.5 |

Mit geringer Intensität treten im Sekundär-Ionen-Spektrum auch dreikernige Ionen $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_3(\text{CO})_n^+$ ($n = 1-6$) auf. Ähnlich wie am entsprechenden Beispiel im $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -System beschrieben, steigen ihre relativen Intensitäten mit fallender Elektronenenergie stark an. An der Bildung dieser Ionen müssen wieder zweikernige Sekundär-Ionen beteiligt sein, z. B.



⁽⁶⁾ J. Müller und P. Göser, Chem. Ber. **102**, 3314 (1969).

⁽⁷⁾ S. Pignataro und F. P. Lossing, J. organomet. Chem. **10**, 531 (1967).

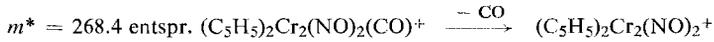
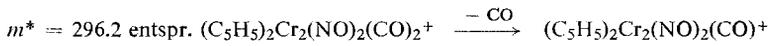
4. Cyclopentadienylchromnitrosyldicarbonyl

Im normalen Primär-Ionen-Massenspektrum von $C_5H_5Cr(NO)(CO)_2$ treten folgende Ionen auf (in Klammern die relativen Intensitäten): $C_5H_5Cr(NO)(CO)_2^+$ (26), $C_5H_5Cr(NO)(CO)^+$ (21), $C_5H_5Cr(NO)^+$ (13), $C_5H_5Cr(CO)^+$ (2.0), $C_5H_5Cr^+$ (100), $C_3H_2Cr^+$ (4.5) und Cr^+ (80). Es ist ersichtlich, daß die CO-Moleküle leichter eliminiert werden als der NO-Ligand. Analogen Verhältnissen begegnen wir bei den Ion-Molekül-Reaktionen des Komplexes, deren Produkte in Tab. 4 aufgeführt sind.

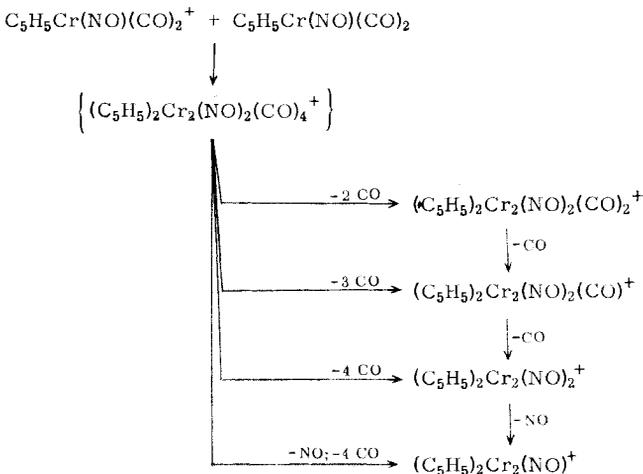
Tab. 4. Sekundär-Ionen im Massenspektrum von $C_5H_5Cr(NO)(CO)_2$

| m/e | Ion | relative Intensität bei | | | $A. P.$ [eV] | E_a [eV] |
|-------|--------------------------------|-------------------------|-------|-------|-----------------|---------------|
| | | 50 eV | 20 eV | 12 eV | | |
| 199 | $C_5H_5Cr_2(NO)^+$ | 100 | 28 | 0.8 | | |
| 264 | $(C_5H_5)_2Cr_2(NO)^+$ | 100 | 100 | 44 | 7.7 | 16.6 |
| 294 | $(C_5H_5)_2Cr_2(NO)_2^+$ | 29 | 45 | 100 | 7.8 | 11.6 |
| 322 | $(C_5H_5)_2Cr_2(NO)_2(CO)^+$ | 11 | 17 | 45 | 7.7 | 9.9 |
| 350 | $(C_5H_5)_2Cr_2(NO)_2(CO)_2^+$ | 3.6 | 5.0 | 10.0 | 7.8 | 9.8 |

Bis auf das Ion $C_5H_5Cr_2(NO)^+$, dessen Entstehung nicht ganz geklärt ist, werden die Sekundär-Ionen durch Stöße zwischen dem Molekül-Ion $C_5H_5Cr(NO)(CO)_2^+$ ($I. P.$ 7.80 eV) und Neutralkomplexen gebildet. Die E_a -Werte liegen wie bei den vorausgegangenen Beispielen umso höher, je mehr Liganden bei der Stabilisierung des primären Stoßkomplexes $(C_5H_5)_2Cr_2(NO)_2(CO)_4^+$ eliminiert werden. Ferner treten im Sekundär-Ionen-Spektrum auch „metastabile“ Banden auf, die auf Zerfallsprozesse von Sekundär-Ionen hindeuten:



Im nachstehenden Schema sind die Bildungs- und Zerfallsprozesse der Sekundär-Ionen im System $C_5H_5Cr(NO)(CO)_2$ übersichtlich zusammengefaßt.



5. Dicyclopentadienylchrom

Die Bildungsweise der Sekundär-Ionen im Massenspektrum von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Tab. 5) ist recht komplex. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Fällen erfolgt die Stabilisierung der primären Stoßkomplexe nicht nur durch Abspaltung intakter Liganden-Moleküle; vielmehr erfahren die Cyclopentadienyl-Ringe auch Teilfragmentierungen unter Eliminierung von C_2 - und C_3 -Einheiten mit unterschiedlicher Zahl von H-Atomen. Ähnliche Verhältnisse hatten bereits *Schumacher* und *Taubenest* bei Ion-Molekül-Reaktionen von Ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, und Nickelocen, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, beobachtet⁸⁾.

Tab. 5. Sekundär-Ionen im Massenspektrum von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (50 eV)

| m/e | Ion | relative Intensität | <i>A. P.</i> [eV] |
|-------|---|---------------------|-------------------|
| 233 | $\text{Cr}_2\text{C}_{10}\text{H}_9^+$ | 100 | 12.8 |
| 270 | $\text{Cr}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}^+$ | 7.2 | ≥ 8.9 |
| 271 | $\text{Cr}_2\text{C}_{13}\text{H}_{11}^+$ | 12 | ≥ 8.9 |
| 272 | $\text{Cr}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}^+$ | 3.1 | 8.9 |
| 297 | $\text{Cr}_2\text{C}_{15}\text{H}_{13}^+$ | 23 | ≥ 12.7 |
| 298 | $\text{Cr}_2\text{C}_{15}\text{H}_{14}^+$ | 0.3 | ≥ 12.7 |
| 299 | $\text{Cr}_2\text{C}_{15}\text{H}_{15}^+$ | 7.4 | 12.7 |
| 336 | $\text{Cr}_2\text{C}_{18}\text{H}_{16}^+$ | 15 | 13.1 |

Im normalen Primär-Ionen-Massenspektrum von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^{9,10)} beobachtet man folgende wichtige Ionen (in Klammern die *A. P.*-Werte¹⁰⁾): $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ (6.3 eV), $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ (12.8 eV) und Cr^+ (14.6 eV). Aus den *A. P.*-Werten in Tab. 5 ist zu schließen, daß an der Bildung der Sekundär-Ionen $\text{Cr}_2\text{C}_{10}\text{H}_9^+$ und $\text{Cr}_2\text{C}_{15}\text{H}_{13-15}^+$ das primäre Fragment-Ion CrC_5H_5^+ beteiligt ist, z. B.



Die *A. P.*-Werte der Ionen $\text{Cr}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10-12}^+$ liegen zwar über dem *I. P.* von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, jedoch auch weit unter der Auftretensenergie des Ions CrC_5H_5^+ . Als ionischer Stoßpartner für die Bildungsreaktion kommt daher wahrscheinlich ein höher angeregtes $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ -Ion in Betracht. Ein solches dürfte auch an der zu $\text{Cr}_2\text{C}_{18}\text{H}_{16}^+$ führenden Ion-Molekül-Reaktion beteiligt sein, denn wegen der Zusammensetzung dieses Sekundär-Ions scheidet CrC_5H_5^+ als Stoßpartner aus.



Interessanterweise erscheinen in den Energie/Intensitäts-Diagrammen der Sekundär-Ionen des $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Systems keine ausgeprägten Maxima. Offenbar sind definierte E_a -Werte nur dann zu beobachten, wenn der primäre Stoßkomplex in einfacher Weise durch Abspaltung intakter Ligandenmoleküle zerfällt, und nicht bei den relativ unspezifischen Zerfallserscheinungen, wie sie die Ion-Molekül-Reaktionen der Dicyclopentadienyl-Komplexe begleiten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen.

⁸⁾ E. *Schumacher* und R. *Taubenest*, *Helv. chim. Acta* **47**, 1525 (1964).

⁹⁾ L. *Friedman*, A. P. *Irsa* und G. *Wilkinson*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3689 (1955).

¹⁰⁾ J. *Müller* und L. *D'Or*, *J. organomet. Chem.* **10**, 313 (1967).

Beschreibung der Versuche

Die Messungen wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN4 durchgeführt. Die Ionenquellentemperatur betrug ca. 220°, der Elektronenauffängerstrom 18.5 μ A, die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Die Ionenziehspannungen wurden zur Erzielung einer hohen Sekundär-Ionen-Ausbeute auf 0 V gesetzt. Als Ionendetektor diente ein SEV.

Die Substanzen wurden vor den Untersuchungen durch Chromatographie und durch Sublimation i. Hochvak. sorgfältig gereinigt. Die Probenzuführung erfolgte bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})(\text{CO})_2$ über ein Gaseinlaßsystem mit Vorratsbehälter und Düse, bei den thermisch weniger beständigen Komplexen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ über ein Direkteinlaßsystem. Der Gasdruck im Analysatorrohr lag bei allen Versuchen unter $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

[139/71]