

144. Chemische Reaktionen im Massenspektrometer¹⁾

von Ernst Schumacher

(16. III. 63)

1. Einleitung. – Die Massenspektroskopie hat seit ihrer Erfindung durch J. J. THOMSON (1912)²⁾, A. J. DEMPSTER (1918)³⁾ und F. W. ASTON (1919)⁴⁾ eine 50 jährige Bewährungsfrist hinter sich, während der ihr die folgenden Hauptleistungen zu verdanken sind:

- Präzisionsbestimmung von Atommassen⁵⁾; seit zwei Jahren auch in der Chemie anerkannt durch Ersatz der auf $O = 16$ gegründeten Atomgewichtsskala durch die massenspektroskopisch fundierte $^{12}\text{C} = 12$ Atommassenskala.
- Entdeckung und relative Häufigkeitsbestimmung der stabilen (und langlebigen radioaktiven) Isotope aller Elemente⁶⁾.
- Beobachtung von Schwankungen der Isotopenhäufigkeiten bei leichteren Elementen in der Natur als Folge geochemischer Prozesse⁷⁾.
- Chemische Informationen verschiedener Art.

Für die chemische Forschung war und ist das Massenspektrometer als Instrument zur Häufigkeitsbestimmung von Isotopen bei allen Arbeiten mit stabilen Isotopen von grosser Bedeutung, sei es zur Abklärung von Reaktionsmechanismen, von Biogenese-Ketten oder zur Beobachtung von Isotopeneffekten.

In diesem Referat möchte ich diese heute zur Routine gewordene Einsatzmöglichkeit der Massenspektroskopie nicht berühren, sondern diejenigen Problemkreise erläutern, welche diese Methode neben der Spektroskopie der elektromagnetischen Strahlung in den letzten 10 Jahren zur Gewinnung chemischer Informationen in das Zentrum des Interesses vieler Chemiker gerückt haben. Es sind durchwegs Anwendungen, bei denen Reaktionen der zu untersuchenden chemischen Systeme im Massenspektrometer selbst ablaufen. Hierbei liefert das Instrument neben anderen Daten laufend die Molekularmassen und relativen Häufigkeiten eines Teils oder aller Reaktionsteilnehmer.

2. Instrumentelles. – Eine Übersicht der wesentlichen Teile eines Massenspektrometers ist für die folgenden Ausführungen zweckmässig: Das Probenmaterial oder Ausgangs-Reaktionssystem wird in der *Ionenquelle* in hauptsächlich einfach geladene positive Ionen überführt. Diese werden durch eine geeignete *Ionenoptik* aus der Quelle entzogen, beschleunigt und als Strahl mit kleinem Öffnungswinkel in den hochevakuierten Massenanalysator hineingeschossen. Die total durchlaufene Beschleunigungsspannung von 2–10 kV ist meist gross gegenüber den Energieunterschieden der Ionen in der Quelle. Wenn die Energiehomogenität den Anforderungen des

¹⁾ Nach einem Vortrag vor der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. Februar 1963.

²⁾ J. J. THOMSON, *Phil. Mag.* VI 24, 209, 668 (1912).

³⁾ A. J. DEMPSTER, *Phys. Rev.* 11, 316 (1918).

⁴⁾ F. W. ASTON, *Phil. Mag.* 38, 709 (1919); 39, 449 (1920).

⁵⁾ Z. B.: L. A. KÖNIG, J. H. E. MATTAUCH & A. H. WAPSTRA, *Nucl. Physics* 31, 18 (1962).

⁶⁾ Historisch: F. W. ASTON, *Mass Spectra and Isotopes*, Edward Arnold & Co. (1942). – Tabellen: D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER & G. T. SEABORG, *Rev. Modern Physics* 30, 585–904 (1958).

⁷⁾ K. RANKAMA, *Isotope Geology*, Pergamon 1954.

Experiments nicht genügt, wird ein *Energieselektor* angeschlossen, welcher nur Ionen passieren lässt, deren Energie innerhalb enger Grenzen festgelegt ist. Der *Massenselektor* separiert den Ionenstrahl in Teilstrahlen, welche sich durch bestimmte m/e -Werte (Masse durch Ladung) auszeichnen. Diese Teilstrahlen werden schliesslich einzeln durch den *Detektor* registriert. Die simultane Registrierung aller Teilstrahlen ist mit einer Photoplatte realisierbar. Eine Intensitätsauswertung erfolgt später durch Densitometrie. Die Detektoren der Massenspektrometer messen den

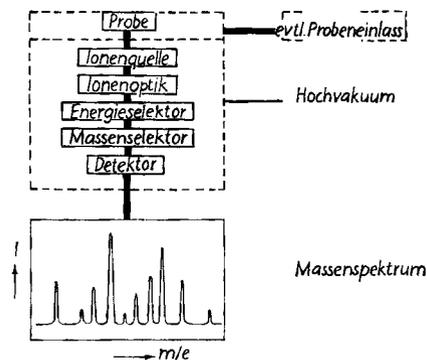


Fig. 1. Schema der Teile eines Massenspektrometers

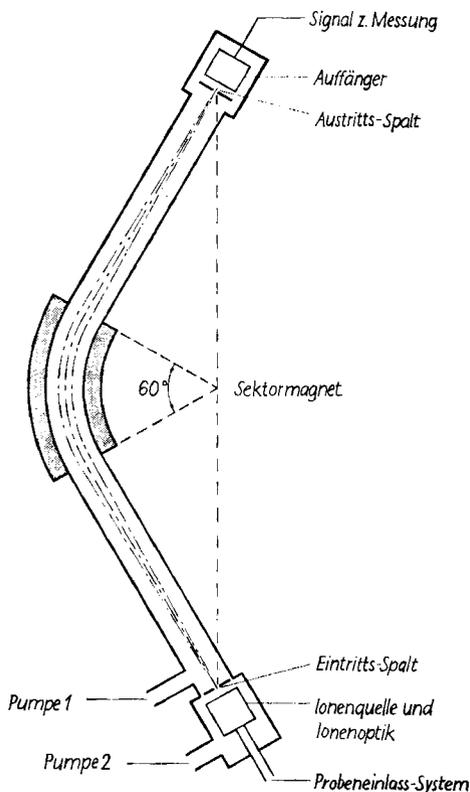


Fig. 2. Schema eines richtungsfokussierenden Massenspektrometers mit 60°-Sektor-Magnetfeld

momentanen Ionenstrom eines eng begrenzten Bündels. Das Massenspektrum wird durch die kontinuierliche Veränderung einer Grösse erhalten, welche ein m/e -Bündel nach dem anderen auf den Detektor wirft.

Bevor wir die Phänomene in den Ionenquellen näher untersuchen, müssen zwei Typen von Massenspektrometern und die sie hauptsächlich qualifizierende Grösse des Auflösungsvermögens besprochen werden.

Bei den *fokussierenden* Massenanalysatoren besteht der Massenselektor aus einem Magnetfeld, dessen Feldgrenzen so geformt sind, dass eine Fokussierung der Teilionenstrahlen entsteht. Bei einem einfach-fokussierenden Instrument, Fig. 2, verwendet man häufig Polschuhe in der Form eines Kreissektors von 60° ⁸⁾. Ein Magnet dieser Art entspricht dem Prisma und der Abbildungs-Linse eines optischen Spektroskops. Er bildet den Eintrittsspalt für jeweils ein bestimmtes m/e -Bündel auf den Austrittsspalt ab, hinter dem der Detektor den Ionenstrom misst. Das Spektrum wird meist durch kontinuierliche Veränderung des Magnetfeldes erhalten.

Für die chemischen Anwendungen ist es unbedingt notwendig, die Massenzahl jedes Ions genau zu kennen. Man muss also wissen, ob diese z. B. 349, 350 oder 351 beträgt. Eine zweckmässige Definition des Auflösungsvermögens gibt Fig. 3, wobei die Teilbündel gleicher Intensität M und $M + \Delta M$ individuell registriert werden und der Ionenstrom zwischen ihnen höchstens 2% des Maximums erreicht.

Einfach fokussierende Instrumente besitzen je nach Ablenkradius im Magnetfeld, Beschleunigungsspannung und Spaltweiten $M/\Delta M \approx 300-600$; ($\div 2000$), ein doppelfokussierender Massenspektrograph je nach Bauart ca. 3000–10000; ($\div 100000$) und Laufzeitspektrometer ca. 200 (kommerzielle Geräte; in Klammern höchste Auflösung, die bisher bei den betreffenden Maschinen erreicht worden ist).

Der doppelfokussierende Massenspektrograph nach MATTAUCH-HERZOG⁹⁾, Fig. 4, mit einem Zylinder-Kondensator als Energieselektor und anschliessendem magnetischen Analysator ergibt

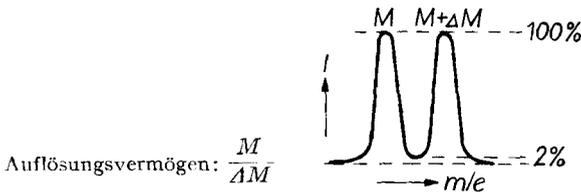


Fig. 3. Definition des Auflösungsvermögens

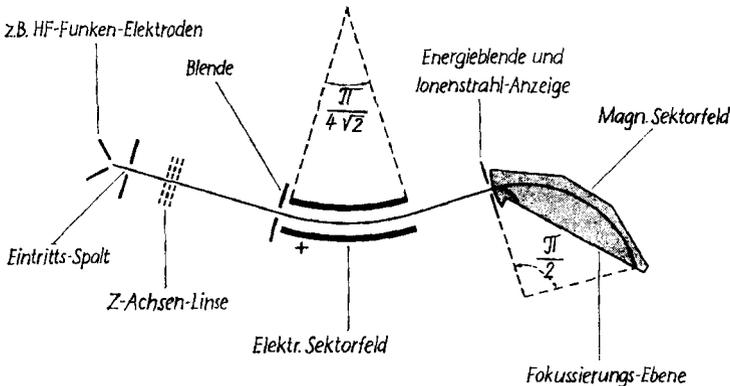


Fig. 4. Schema des Strahlenganges in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer nach MATTAUCH-HERZOG (CEC 21-110)

⁸⁾ A. O. NIER, Rev. Sci. Instr. 11, 212 (1940).

⁹⁾ J. MATTAUCH & R. HERZOG, Z. Physik 89, 786 (1934).

simultane Fokussierung für alle Massen längs der Fokalebene (z. B. Photoplattendetektor) (CEC 21-110¹⁰). Eine andere Anordnung, die jeweils für eine Masse doppelfokussiert, haben NIER & ROBERTS¹¹) verwendet (MS 9, AEI)¹²). Bei den nichtfokussierenden Laufzeitspektrometern werden die Ionen in kurzen Pulsen erzeugt und unmittelbar danach durch einen Hochspannungsimpuls als Paket in das feldfreie Laufzeitrohr geschossen, in dem eine Geschwindigkeitsdispersion erfolgt. Der Kollektor registriert die nacheinander eintreffenden Ionenpakete eines Pulses nach Intensität und Zeit. Dieser Vorgang wird etwa 10000mal pro sec. wiederholt (BENDIX CORP.)¹³).

Es ist heute üblich geworden, von *low-* und *high-resolution* Massenspektrometrie zu sprechen, je nach dem man ein einfach oder- doppelfokussierendes Gerät benützt. Die heutige Nachweisempfindlichkeit der Elektronenvervielfachungs-Detektoren erlaubt die Messung von Strömen der Ordnung 10^{-18} – 10^{-20} Amp., d. h. 10–0,1 Ion/s. Dadurch wird die Anwendung eines sehr hohen Auflösungsvermögens möglich, ohne dass man auf Intensitätsschwierigkeiten stösst. Hochoflösende Geräte liefern auch die Information aus den niederauflösenden, darüber hinaus aber eine Fülle von Details, auf die unten eingegangen wird.

3. Ionenquellen, Probensysteme und organisch-chemische Anwendungen. –

In der Ionenquelle und dem Probensystem können je nach Wahl des Experimentators die verschiedenartigsten chemischen Reaktionen studiert werden, für die der übrige Teil des Massenspektrometers empfindliches analytisches Hilfsmittel ist.

Die einfachsten Massenspektren von flüchtigen Stoffen erhält man von Feldionenquellen, Fig. 5¹⁴). Die Spitze aus z. B. Wolfram besitzt gegenüber dem Ring und dem Rohr des Massenspektrometers ein Potential von ca. + 8 kV. Wenn ihr Krümmungsradius von der Ordnung $0,1 \mu$ ist, herrscht in Spitzennähe ein elektrisches Feld der Grösse 10^8 – 10^9 V/cm, d. h. 1–10 V/Å. Dieses genügt, um aus einer stark polarisierten Molekel in Spitzennähe ein Elektron durch Tunneleffekt zu den Metallelektronen der Spitze übertreten zu lassen. Das auf diese Weise erzeugte Kation wird im Feld sofort wegbeschleunigt. Ein typisches Massenspektrum von Aceton aus dieser Quelle

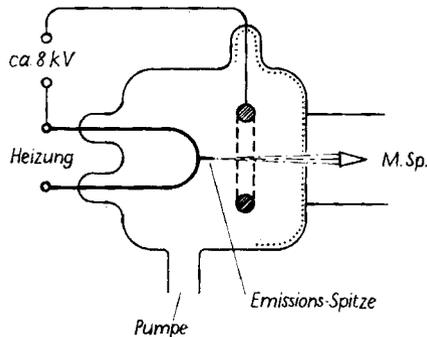


Fig. 5. Schema einer Feldionenquelle

Die Ionisation erfolgt auf oder in der Nähe der Spitze von ca. $0,1 \mu$ Krümmungsradius

¹⁰) C. F. ROBINSON, G. D. PERKINS & N. W. BELL, *Instruments and Measurement*, Vol. 1, p. 260; Academic Press 1961.

¹¹) A. O. NIER & ROBERTS, *Phys. Rev.* **87**, 507 (1951); E. G. JOHNSON & A. O. NIER, *ibid.* **91**, 10 (1953).

¹²) R. D. CRAIG & G. A. ERROCK, *Advances in Mass Spectrometry* (J. D. Waldron ed.), pp. 68–85, Pergamon 1959.

¹³) W. E. GLENN, UCRL Report No. 1628 (1952).

¹⁴) M. G. INGRAM & R. GOMER, *Z. Naturforschg.* **10a**, 863 (1955).

zeigt Fig. 6¹⁴). Es ist im wesentlichen nur die für das Molekeliön charakteristische Linie bei m/e 58, sowie die isotope $M + 1$ -Linie bei 59 vorhanden. Spektren dieser Art sind deshalb ideal zur Ermittlung von Molekulargewicht und Summenformel (siehe unten) an kleinsten Substanzmengen, z. B. 10^{-9} g. Bei schwererflüchtigen Stoffen streicht man das Material auf die Spitze auf. Diese Quelle ist heute noch nicht kommerziell erhältlich und ist etwas heikel im Betrieb¹⁵). Die einzige in ihr auftretende Reaktion ist somit die Ionisation einer Neutralmolekel.

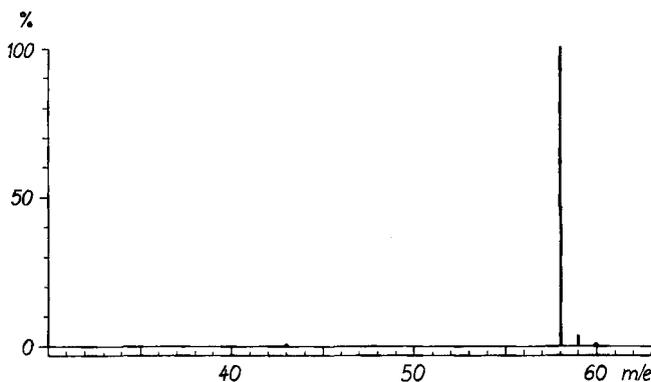


Fig. 6. Massenspektrum von Aceton aus der Feldionenquelle

Die Elektronenstossionenquelle¹⁶) ist bei weitem die gebräuchlichste Quelle. Ein Molekularstrahl (Strom ca. 10^{12} – 10^{15} Molekeln/cm² · s) wird senkrecht zu seiner Strömungsrichtung mit möglichst energiehomogenen Elektronen bombardiert (Strom ca. 10–100 μ A), siehe Fig. 7. Aus dem entstehenden Plasma extrahiert man die positiven Ionen, die dann in der Ionenoptik beschleunigt und gebündelt werden. Reproduzierbare Massenspektren werden bei guter Temperaturkonstanz der Quelle und Energiehomogenität der Stoss-Elektronen erhalten.

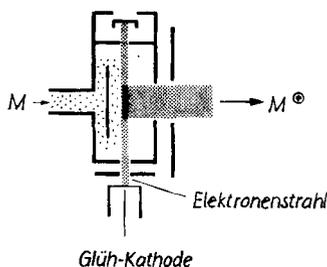


Fig. 7. Schema einer Elektronenstoss-Ionenquelle mit Ionenoptik

¹⁵) H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. 14a, 712 (1959); Angew. Chemie 75, 100 (1963). Nach persönlicher Mitteilung von Dr. E. ROSE, Saclay-Paris, wird neuerdings mit gutem Erfolg statt der Spitze ein viel einfacher zu handhabender sehr dünner Draht verwendet. Diese von BECKEY vorgeschlagene Neuerung wird von den ATLAS-Werken, Bremen, als Zusatz zum CH4-Massenspektrometer geliefert (bei der Korrektur zugesetzt).

¹⁶) A. J. DEMPSTER, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 7, 45 (1921); Phys. Rev. 18, 415 (1921).

Fig. 8 zeigt noch einmal das Spektrum von Aceton, diesmal aus der Elektronenstossionenquelle mit 70-V-Elektronen erzeugt¹⁷⁾. Man erkennt die Linie des Molekelions, daneben aber eine grosse Zahl von Linien mit kleineren Massen. Die intensivste Linie, $m/e = 43$, entspricht dem Acetylion CH_3CO^+ , das durch Abspaltung eines CH_3 -Radikals entstanden ist. Es spielen sich nach Elektronenbeschuss also eine grosse Zahl von chemischen Reaktionen ab, von denen Fragmentierungen in Molekelbruch-

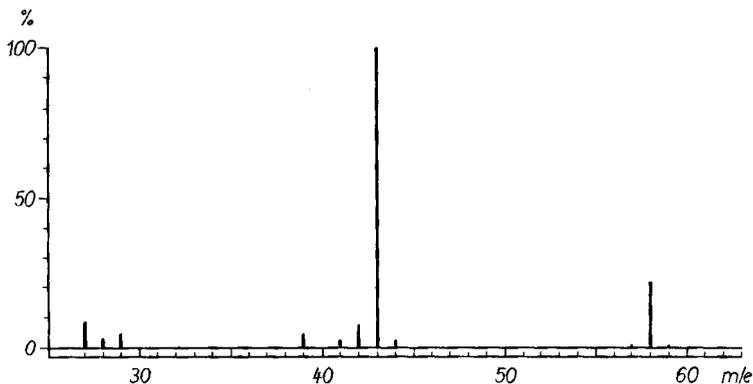


Fig. 8. Massenspektrum von Aceton (MG. 58,08) aus der Elektronenstoss-Ionenquelle mit 70-V-Elektronen

stücke die wichtigsten und meist dominierenden sind. Es liegt heute noch keine befriedigende Theorie dieser Reaktionen und damit für die Massenspektren grösserer Molekeln bei Elektronenbeschuss vor. Die Vorgänge bei der Ionisation und Dissoziation zweiatomiger Molekeln werden einigermassen gut verstanden¹⁸⁾. Der Fall mehratomiger Molekeln ist dagegen erst dürftig erforscht. Zunächst ist zur Erzeugung eines Molekelions M^+ eine minimale Energie der Stosselektronen nötig, für Benzol z. B. 9,24 eV (= appearance potential, Aufttritts-Potential). Der Ionenstrom nimmt bei steigender Elektronenenergie zu, siehe Fig. 9¹⁹⁾. Die verschiedenen Tangenten an

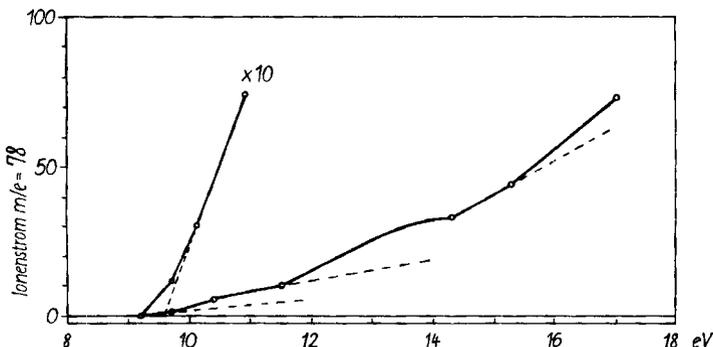


Fig. 9. Ionisationsausbeute von Benzol-Ionen als Funktion der Elektronenenergie

¹⁷⁾ A. G. SHARKEY, J. L. SCHULTZ & R. A. FRIEDEL, *Anal. Chemistry* 28, 934 (1956).

¹⁸⁾ Z. B.: H. D. HAGSTRUM, *Rev. Modern Physics* 23, 185 (1951).

¹⁹⁾ R. E. FOX & W. M. HICKAM, *J. chem. Physics* 22, 2059 (1954); allgemein: F. H. FIELD & J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*, Academic Press 1957.

die Kurve zeigen, dass stets weitere Ionisationsmechanismen erscheinen, bei denen angeregte Benzolionen entstehen. Die Ionisationswahrscheinlichkeit zur Bildung einfach geladener Molekelionen erreicht bei den meisten Molekeln bei Elektronen von ca. 50–70 V ein flaches Maximum. Dabei bilden sich aber leicht Ionen mit Anregungsenergien von mehreren Elektronenvolt verglichen mit 2–5 eV für eine mittlere Bindungsenergie zweier Atome. Da die Wahrscheinlichkeit für eine Energiedissipation durch Stoss mit Neutralmolekeln bei den tiefen Drucken sehr klein ist, entledigt sich der grösste Teil angeregter Ionen ihrer Überschussenergie durch monomolekulare Zerfallsreaktionen.

Für die Theorie dieser Vorgänge^{20) 21)} ist bei vielatomigen Molekeln zu berücksichtigen, dass die Anregungsenergie der Molekelionen auf eine grössere Zahl verschiedener Freiheitsgrade verteilt ist. Deshalb wird die Fragmentierung nicht sofort einsetzen, wenn die Dissoziations-Schwellenenergie erreicht ist, wie es bei zweiatomigen Molekeln der Fall ist, sondern ist verzögert, bis die Kernschwingungen derart zusammenarbeiten, dass eine bestimmte Dissoziation erfolgt. Ausserdem können die Fragmente überschüssige Schwingungsenergie mitführen, so dass die Überschussenergie nicht als kinetische Translationsenergie oder elektronische Anregung der Fragmente erscheinen muss. Derart angeregte Fragmente können sich ihrerseits weiter fragmentieren. Das Auftretspotential ist grösser als oder mindestens gleich gross wie das adiabatische Ionisationspotential (das somit nicht durch Elektronenstoss bestimmt werden kann). Die Dissoziationen angeregter Molekelionen sind unimolekulare Zerfälle beim Druck Null. Da die Schwellenenergie sowohl für Ionisation wie Fragmentierung temperaturabhängig ist, muss ein Energieübertragungsmechanismus zwischen den verschiedenen gekoppelten Oszillatoren einer vielatomigen Molekel existieren. Die statistische Theorie²⁰⁾ nimmt an, dass die Anregungsenergie in Zeiten, die kurz sind gegenüber der Lebensdauer des angeregten Molekelions, zufällig auf eine grosse Zahl von Schwingungs- und elektronische Niveaux verteilt wird. Für jede Fragmentierungsmöglichkeit wird dann eine Geschwindigkeitskonstante erhalten, die von der Wahrscheinlichkeit abhängt, dass sich die Schwellenenergie an der kritischen Bindung anhäuft. Schlüsse aus dieser Theorie sind jedoch experimentell nicht bestätigt worden²¹⁾. Die Theorie unimolekularer Vorgänge, die seit einigen Jahren von N. B. SLATER²²⁾ entwickelt worden ist, legt nur geringen Wert auf Energietransfer. Statt dessen werden Reaktionskoordinaten betrachtet. Dissoziation tritt ein, wenn eine Reaktionskoordinate einen kritischen Wert überschreitet. Wenn durch Elektronenstoss ein angeregtes Molekelion entstanden ist, hängt die weitere Geschichte grundsätzlich davon ab, welche Amplituden und Phasenbeziehungen die verschiedenen Oszillatoren im Entstehungsmoment haben. Das System der Oszillatoren macht komplizierte Bewegungen in der Zeit, die von den Anharmonizitäten bestimmt werden, bis eine Reaktionskoordinate eine kritische Dehnung erfährt, worauf die entsprechende Dissoziation erfolgt. Diese Theorie sagt ein von der Anregungsenergie in weiten Grenzen unabhängiges Verzweignungsverhältnis zwischen zwei Fragmentierungen voraus, wie es experimentell gefunden wird²¹⁾. Doch sind die theoretischen Ansätze heute noch ungenügend für eine Voraussage der Fragmentierung vielatomiger Molekeln.

Das folgende Schema (S. 1302) fasst einige Möglichkeiten von durch Elektronenstoss induzierten Reaktionen zusammen. Hauptsächlich die Fragmentierung, aber auch Umlagerungen und, in vom Druck abhängigem Umfang, Ion-Molekelreaktionen bewirken die grosse Zahl von Linien schon bei einer so einfachen Molekel wie Aceton (42 Linien).

Trotz dieser Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten «heisser» Ionen zeigt ihr Massenspektrum (z. B. Aceton) doch eine relativ kleine Zahl *intensiver* Fragment-

²⁰⁾ H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG & H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 38, 667 (1952); vgl. FIELD & FRANKLIN¹⁸⁾, pp. 168–224; neuere Arbeiten: E. M. EYRING & A. L. WAHRHAFTIG, J. chem. Physics 34, 23 (1961).

²¹⁾ B. STEINER, C. F. GIESE & M. G. INGRAM, J. chem. Physics 34, 189–220 (1961).

²²⁾ N. B. SLATER, Theory of Unimolecular Reactions; Cornell University Press 1959.

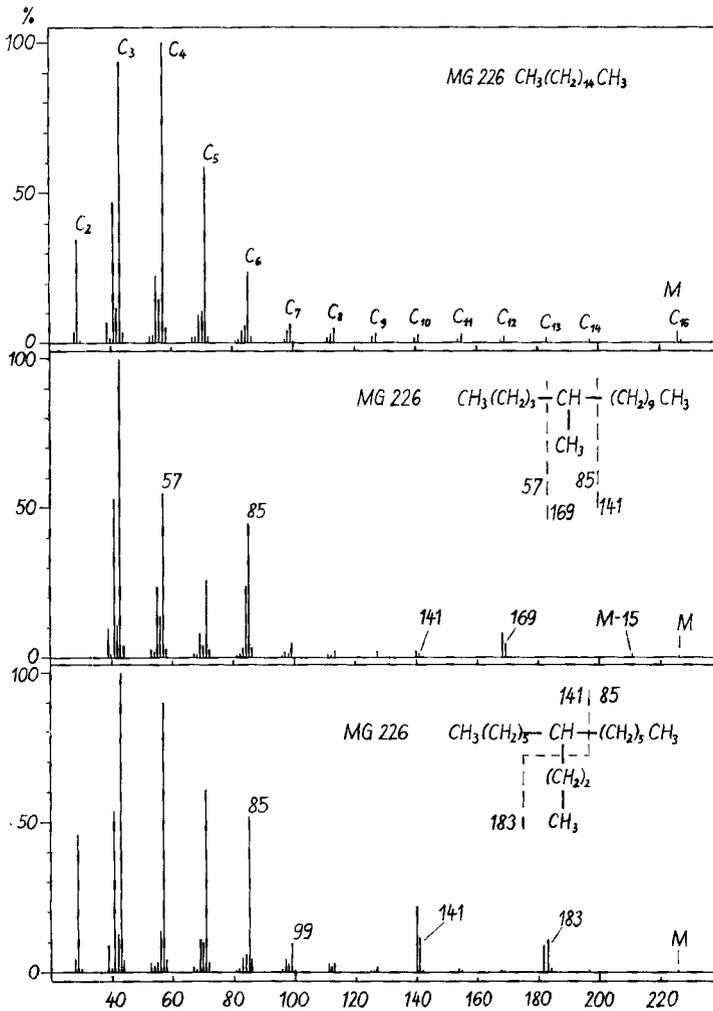
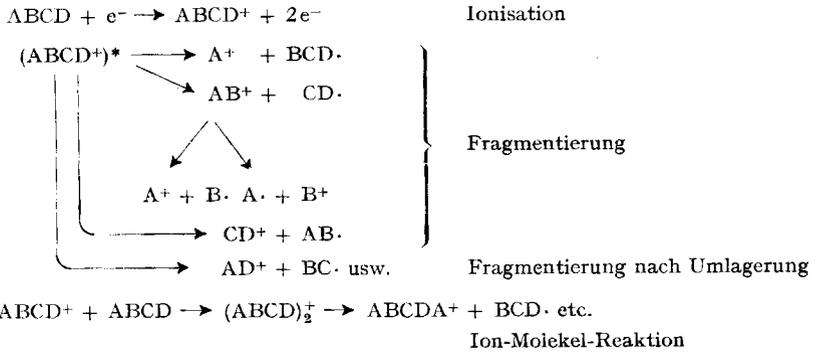


Fig. 10. Elektronenstoss-Massenspektren dreier isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$

linien. Daraus folgt, dass der Zerfall ganz bevorzugt längs bestimmten Wegen abläuft. Es ist gelungen, diese mit den Bindungsverhältnissen und der Struktur weitgehend zu korrelieren. Dadurch hat sich für die Bildung der Hauptfragmente die Hypothese empirisch bewährt, dass sich während der Lebensdauer angeregter Molekelionen, die etwa 10^{-8} bis einige 10^{-6} s beträgt (siehe S. 1309) energetische Einflüsse ähnlicher Art auswirken können, die man bei der Diskussion von Reaktionsmechanismen in der «Niederenergie-Chemie» z. B. in Lösung kennt. Diese empirisch thermodynamischen Überlegungen behaupten, die relative Fragmentierungshäufigkeit sei durch den Energieaufwand für den Bindungsbruch, die Stabilisierungsmöglichkeiten des gebildeten Ions, die Stabilität des neutralen Fragments (Radikal oder Neutrale Molekel) und schliesslich von den sterischen Verhältnissen abhängig, die für intramolekulare Umlagerungen vor der Fragmentierung massgebend sind. Wenn auch heute von einem Beweis dieser Überlegungen noch kaum gesprochen werden kann, so sind sie doch unentbehrlich für die Systematisierung der Vielfalt von Erscheinungen.

Im folgenden werden dazu einige Beispiele aufgeführt. Fig. 10 zeigt Elektronenstoss-Spektren einiger isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$ ²³⁾. Hexadecan weist das für normale Paraffine typische Spektrum auf: Das Molekelion $m/e = 226$ ist relativ häufig, das C_{15} -Fragment fehlt praktisch völlig, da CH_3 -Radikale sehr instabil sind,

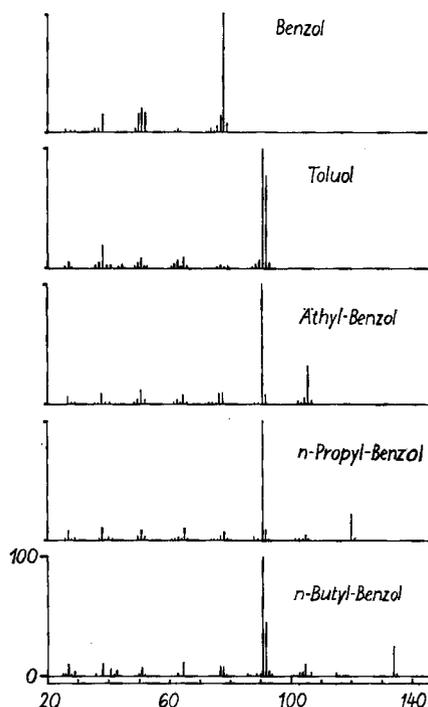
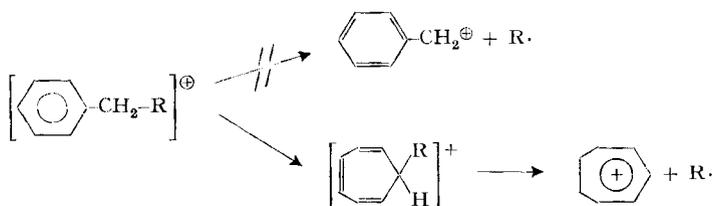


Fig. 11. Massenspektren von Benzol und Alkylbenzolen
Auftreten des Tropyliumions $C_7H_7^+$, $m/e = 91$

²³⁾ Aus K. BIEMANN, Mass Spectrometry: Organic Chemical Applications, p. 79, MacGraw Hill 1962.

die C_3 -, C_4 - und C_5 -Fragmente sind am häufigsten. Das isomere 5-Methylpentadecan weist nur noch eine schwache Molekelionen-Linie auf. Das $M-15$ -Produkt tritt jetzt auf, während das $M-C_2$ -Fragment fehlt, was auf eine Methylseitenkette schliessen lässt. Der Anknüpfungspunkt der Methylgruppe folgt eindeutig aus den Fragmenten 57/169 sowie 85/141. Das symmetrische 7-Propyltridecan zeigt bei $m/e = 183$ das Fragment, dem die C_3 -Seitenkette fehlt. Der Anknüpfungspunkt wird durch die intensiven $m/e = 140$, 141 und $m/e = 85$ Linien festgelegt (Massen zusammen 226), welche auf eine symmetrische Konstitution hindeuten.

Fig. 11 gibt gleich aufgenommene Spektren von Benzol und Alkylbenzolen wieder²⁴). Zunächst fällt die bedeutend grössere relative Häufigkeit der Molekelionen gegenüber den Verhältnissen bei den Paraffinen auf. Von Toluol an ist dann die intensivste Linie beim Fragment $m/e = 91$, $C_7H_7^+$. Die bevorzugte Fragmentierung in β -Stellung zum Benzolring wird verständlich durch die Stabilisierungsmöglichkeit im Tropyliumion:



die durch Isotopenverteilungsexperimente bewiesen worden ist²⁵).

Die Hauptzüge dieser Fragmentierungsphänomene sind mit der Erfahrung in Übereinstimmung, dass tertiäre Carboniumionen stabiler als sekundäre und diese stabiler als primäre sind. Ferner sind aromatische Carboniumionen stabiler als aliphatische. In substituierten Kohlenwasserstoffen können allerdings diese Regelmässigkeiten durch Anwesenheit funktioneller Gruppen verschleiert werden. So stabilisieren etwa $N > S > O > Cl$ positive Ladungen auf Fragmenten. Der Fragmentierungsverlauf kann dann durch diese Gruppen völlig dominiert werden, und es ist schwierig, das Kohlenwasserstoff-Skelett aus den Fragmenten zu rekonstruieren. In solchen Fällen müssen die Gruppen chemisch entfernt und alle Doppelbindungen aushydriert werden, worauf sich das Kohlenwasserstoff-Skelett meist eindeutig ergibt. Das Elektronenstoss-Spektrum einer Molekel liefert also Informationen über die Struktur der Muttermolekel; die Fragmentierung ist eine *strukturempfindliche Abbaumethode*. In der organischen Chemie ist diese Methode vor allem durch die Arbeiten von McLAFFERTY, BIEMANN, STENHAGEN und BEYNON in den letzten Jahren für Konstitutionsermittlungen von z. T. komplizierten Molekeln herangezogen und ausgebaut worden²⁶). Genau wie bei den chemischen Abbaumethoden erfordert die Interpretation von Elektronenstoss-Fragmentspektren Erfahrung und häufige Kontrollen an Modellsubstanzen. Der Grund dafür ist vor allem das Auftreten z. T. recht komplizierter intramolekularer Umlagerungen, für deren Systematisierung BIEMANN²³) ein grosses Verdienst zukommt. In der anorganischen Chemie gibt es ausser bei beschränk-

²⁴) J. DELFOSSE & W. BLEAKNEY, Phys. Rev. 56, 256 (1939).

²⁵) P. N. RYLANDER, S. MEYERSON & H. M. GRUBB, J. Amer. chem. Soc. 79, 842 (1957).

²⁶) Zusammenfassungen in J. H. BEYNON: Mass-Spectrometry, Elsevier 1960, und K. BIEMANN, *op. cit.*²³).

ten Gruppen von Organometallverbindungen noch wenig systematische Untersuchungen dieser Art.

Bevor einige weitere Fragmentierungs-Reaktionen betrachtet werden, möge kurz über Probeneinlass-Systeme und einen weiteren Typ von Ionenquellen die Rede sein. Bei kommerziellen Massenspektrometern wird die Gasionenquelle meist zusammen mit Probeneinlass-Systemen verwendet, die nur Gase bei minimal etwa 10^{-3} Torr und maximal 400°C verwenden können. Meist sind dazu recht grosse Probemengen der Ordnung 0,1 bis 10 mg nötig. Davon wird jedoch nur ein wenige Prozente betragender Bruchteil für die Untersuchung verwendet. Die Hauptmenge kann zurückgewonnen werden, d. h. die massenspektrometrische Untersuchung ist weitgehend als eine nicht destruktive Methode der Konstitutionsermittlung zu betrachten im Hinblick auf den geringen Stoffaufwand. Verschiedene Stoffklassen sind nicht ohne Thermolyse und andere Reaktionen in derartigen Systemen zu verarbeiten. Besonders bei Submikrogramm-Mengen und relativ hochmolekularen Stoffen zieht man einen kleinen Molekularstrahlröfen unmittelbar vor der Ionenquelle vor²⁷⁾. Im letzteren Fall muss jedoch die Ionenquellenregion zwischen den Proben geöffnet werden, oder der Gebrauch recht komplizierter Vakuumschleusen ist notwendig.

In Hinblick auf die einfache Präparierung der Probe hat sich die erst kürzlich für Molekularuntersuchungen eingesetzte Funkenionenquelle bereits bewährt, Fig. 12. Sie ist vor allem für die Spurenanalyse entwickelt worden²⁸⁾. Zwischen zwei (metallischen) Elektroden wird ein gepulster Hochfrequenzfunke, Spannung 2–6 kV, erzeugt. Dieser liefert aus dem Elektrodenmaterial einen recht intensiven, freilich jedoch sehr Energie-inhomogenen Ionenstrahl, der nur in einem doppeltfokussierenden Instrument analysiert werden kann. Wegen der grossen Intensitätsschwankungen

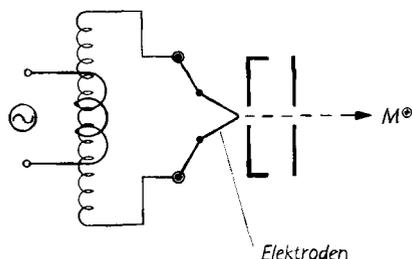


Fig. 12. Schema einer Hochfrequenzfunken-Ionenquelle

ist die simultane Registrierung aller Massen auf einer Photoplatte nötig. Zum Funken von Isolatoren, Salzen, molekularen Festkörpern usw. wird zusammen mit hochreinem Graphit- oder Aluminiumpulver ein leitendes Zylinderchen gepresst und als Gegenelektrode ein Graphitstäbchen eingesetzt. Für flüchtigere Stoffe kann eine auf Reinst-Aluminium erzeugte Eloxalschicht mit Probe beladen und dann von der Oberfläche her gefunkt werden²⁹⁾. Der Mechanismus der Funkenionisation ist in verschie-

²⁷⁾ Z. B.: R. I. REED, *J. chem. Soc.* 1958, 3432, ausserdem E. SCHUMACHER & I. WELKER (unveröffentlicht).

²⁸⁾ A. J. DEMPSTER, *Nature* 135, 542 (1935); *Rev. Sci. Instr.* 7, 46 (1936); J. G. GORMAN, E. J. JONES & J. A. HIPPLE, *Anal. Chemistry* 23, 438 (1951).

²⁹⁾ E. SCHUMACHER & R. TAUBENEST (unveröffentlicht).

denen Einzelheiten noch nicht geklärt. Zunächst entsteht durch den Funken eine heisse Stelle auf den Elektroden, wodurch festes Material verdampft und versprüht wird. In der Entladung sind energiereiche Elektronen anwesend, welche durch Stoss den Dampf ionisieren. Der Aufprall von Ionen auf die Elektroden verursacht weitere Ionisation. Wahrscheinlich trägt auch die Feldionisation vor dem Funkenüberschlag

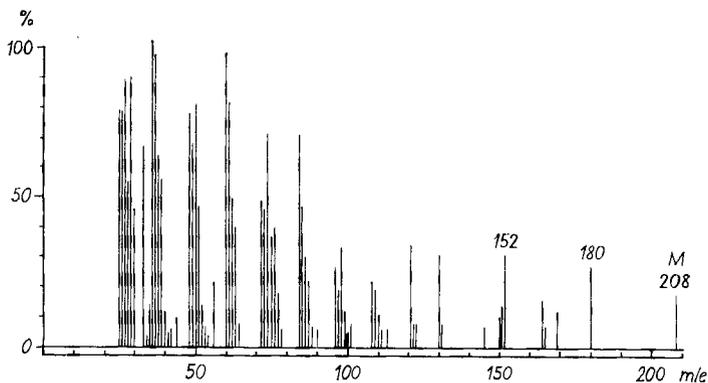


Fig. 13a. Hochfrequenzfunken-Spektrum von Anthrachinon (MG. 208,20) (in Graphitpulver) (Exp. $1,0 \cdot 10^{-8}$ Coul; Rep. 1000)

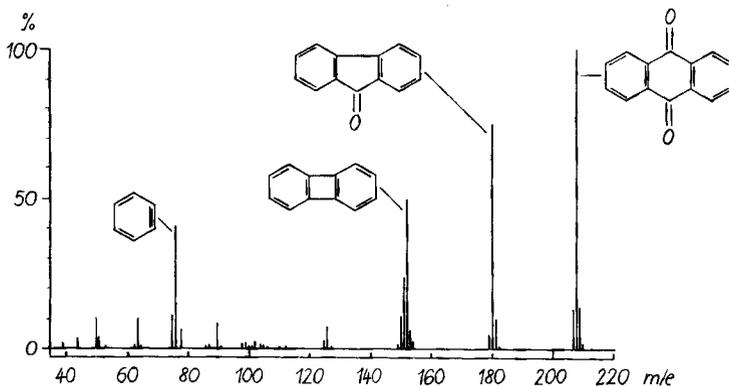


Fig. 13b. Elektronenstoss-Spektrum von Anthrachinon

zum Ionenstrom bei. Der Vorteil dieser Quelle besteht in der Tatsache, dass jedes Element in der Festkörperprobe oder in eingelassenen Gasen analysiert wird; die Ionisationsausbeute ist praktisch kaum substanzabhängig; eine Fraktionierung eines Gemenges tritt nicht ein; schliesslich lassen sich durch chemische Reaktionen Ionen stabilisieren, indem man Proben mit geeigneten Stabilisatoren vermengt zum Funken bringt.

Im folgenden zeigen Gegenüberstellungen von Elektronenstoss- und Funken-Spektren einige Anwendungen und weitere Beispiele zum Fragmentierungsmechanismus. Fig. 13a ist das Funkenspektrum, Fig. 13b das Elektronenstoss-Spektrum von Anthrachinon. Der Hauptfragmentierungsverlauf besteht in der Decarboxylierung m/e 208 \rightarrow 180 zu Fluorenon[⊕] und von diesem wieder unter CO-Abspaltung zum

Diphenylen[⊕], $m/e = 152$. Diese Reaktionen werden im Sinne der empirischen «Theorie» verständlich durch die grosse Stabilität der CO-Molekel und der aromatischen Fragment-carbonium-ionen. Das Funkenspektrum weist bedeutend mehr Linien auf gemäss dem viel brutaleren Angriff der Muttermolekel; die charakteristischen Zerfallsreaktionen sind aber in beiden Spektren die gleichen. Phtalsäureanhydridionen, Fig.

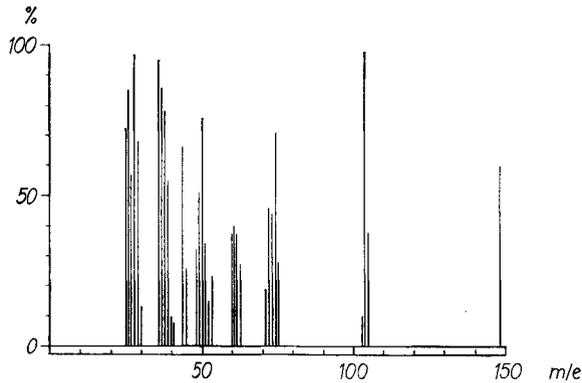


Fig. 14a. Hochfrequenzfunken-Spektrum von Phtalsäureanhydrid (MG. 148,11) (in Graphitpulver) (Exp. $2,5 \cdot 10^{-8}$ Coul; Rep. 1000)

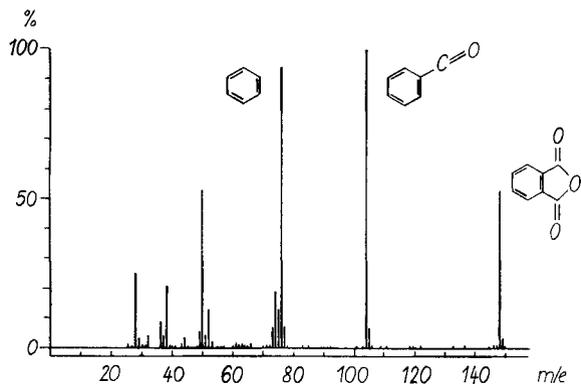


Fig. 14b. Elektronenstoss-Spektrum von Phtalsäureanhydrid

14a, b, werden hauptsächlich decarboxyliert ($m/e = 104$), wobei das nicht direkt gebildete Fragment $m/e = 105$, $C_7H_5O^{\oplus}$, im Funkenspektrum viel häufiger als im Elektronenstoss-Spektrum auftritt. Aminosäuren können durch Elektronenstoss nicht untersucht werden. Sie zeigen Thermolyse, so dass das Molekelion nur nach Veresterung beobachtet werden kann, Fig. 15b für Isoleucin. Im Funkenspektrum Fig. 15a tritt das Molekelion $m/e = 131$ jedoch aus der Substanz selbst auf. Unter Abspaltung des $HO-C=O$ -Radikals (wodurch eine Carbonsäure charakterisiert ist) bildet sich das Fragment $m/e = 86$, das eindeutig die Aminosäure kennzeichnet. Zwischen Leucin und Isoleucin erlaubt die Analyse der Feinstruktur der Linien m/e 75, 71, 60 und 57 zu entscheiden, die im hochauflösenden Spektrum erhalten wird.

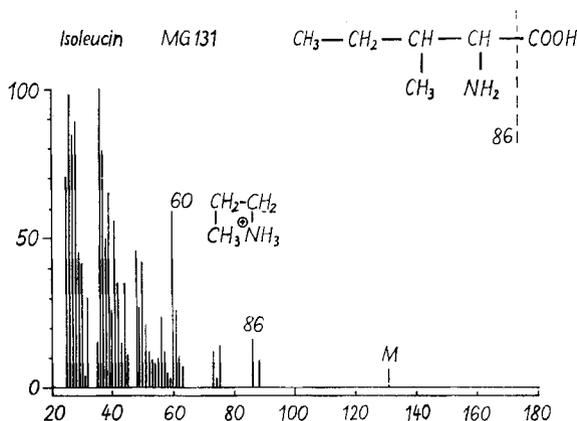


Fig. 15a. Hochfrequenzfunken-Spektrum von Isoleucin (in Graphitpulver) (Exp. $1,5 \cdot 10^{-8}$ Coul; Rep. 3000)

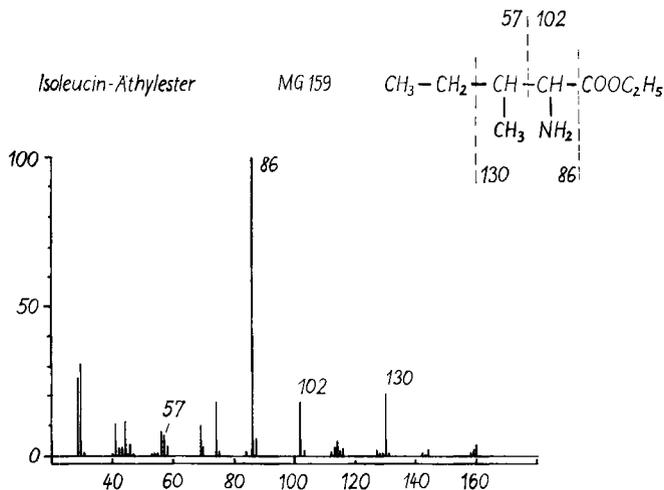


Fig. 15b. Elektronenstoss-Spektrum von Isoleucin-äthylester

4. Molekulargewicht, Bruttoformel, Identifizierung von Fragmenten und Fragmentierungsreaktionen. – Für die Molekulargewichtsbestimmung in einfachfokussierenden Geräten zählt man meist die bei jeder Masse (in geringer Intensität bis zum Molekelion) auftretenden Maxima von einer geeigneten Referenzlinie aus ab. Bei hochauflösenden Massenspektrometern erlaubt die Dublett-Ausmessung eine Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung von $1:10^6$. Hierdurch ist auch die Bruttoformel in fast allen Fällen eindeutig bekannt³⁰⁾. Fig. 16 zeigt ein Quadruplett

³⁰⁾ Vgl. J. H. BEYNON ref. ²⁸⁾, wo viele Tabellen für «Isobare» Molekeln enthalten sind; ferner die Übersicht von R. D. CRAIG, B. N. GREEN & J. D. WALDRON, *Chimia* 17, 33 (1963).

bei der Masse 28 von $^{28}\text{Si}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}_2^+$ und $^{12}\text{C}_2^{16}\text{H}_4^+$, aufgenommen mit unserem CEC 21-110. Die Massenunterschiede betragen:

$^{28}\text{Si}^+$	27,976927	>	17,99	mME
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	27,994915	>	11,23	mME
$^{14}\text{N}_2^+$	28,006148	>	23,152	mME
$^{12}\text{C}_2^{16}\text{H}_4^+$	28,029300	>		

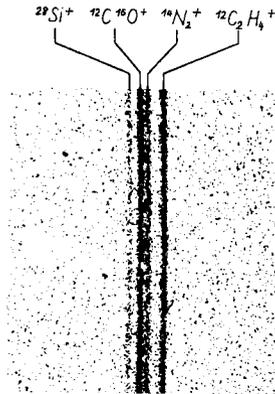


Fig. 16. Quadruplett bei der Masse 28 ($^{28}\text{Si}^+$; $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$; $^{14}\text{N}_2^+$; $^{12}\text{C}_2\text{H}_4^+$)

Tabelle 1. Dublette

Masse	Dublett	ΔM (mME)
14	N-CH ₂	- 11,58
16	O-NH ₂	- 23,81
16	O-CH ₄	- 36,39
28	CO-N ₂	- 11,23
30	NO-C ₂ H ₆	- 48,97

Damit lassen sich ausser den Molekelionen also auch die Fragmente identifizieren. Über die ungeladenen Fragmente erhält man Auskunft durch Beobachtung der «metastabilen Linien». Falls eine Fragmentierung in der Ionenquelle stattfindet (Alter ca. 10^{-7} s), wird das entsprechende Fragmentation als solches beobachtet. Wenn der Zerfall in der Beschleunigungslinse vor sich geht, tragen die Ionen zum Untergrund des Spektrums bei. Wird aber zwischen dem Eintrittspalt und dem Magnet-Analysator (Aufenthaltsdauer ca. 10^{-6} s) ein neutrales Fragment abgespalten, so nimmt dieses eine seiner Masse proportionale kinetische Energie vom verbleibenden Ion weg, so dass letzteres mit einer für das ursprüngliche Teilchen, nicht aber für seine jetzige Masse charakteristischen Geschwindigkeit magnetisch abgelenkt und damit bei einem falschen m/e -Wert fokussiert wird. Es gilt:

$$m^* = \frac{(m_f)^2}{m_p} \quad \begin{array}{l} m_f \text{ Fragmention} \\ m_p \text{ Mutterion} \\ m^* \text{ «metastabiles» Maximum} \end{array}$$

Häufig sind die m^*/e -Linien weit weg von ganzen Massenzahlen und auch sonst durch ihre diffuse Erscheinung leicht zu erkennen. Allerdings sind sie meist nur mit schwa-

cher Intensität vertreten. Aus m^* wird dann $m_p - m_f =$ Neutralfragment erhalten. Da m_p und m_f beobachtete Linien sind, ist damit der Fragmentierungsverlauf eindeutig nachgewiesen. Durch Verlängerung der Aufenthaltsdauer von Ionen in der Quelle oder im Analysatorrohr (Länge, Bremsung durch Gegenspannungen) lässt sich die Intensität der Metastabilen beeinflussen. Damit kann Reaktionskinetik im Mikrosekundenbereich betrieben werden.

5. Anorganisch-chemische Anwendungen. – Die Untersuchung von Dämpfen aus kondensierten Stoffen liefert bei mittleren und hohen Temperaturen chemische und thermochemische Informationen. Man hat meist angenommen, dass die Dampfphase über heißen Metallen, Salzen oder kovalenten Gittern einfache Teilchen, vielleicht Atome oder einzelne Ionenpaare seien. Die Dampfdruckmessung gibt dazu keine Aufschlüsse, und verschiedene Methoden zur Bestimmung mittlerer Molekulargewichte (Dampfdichte, Effusionsgeschwindigkeit u. a.) führen nicht viel weiter. Von INGRAM und seiner Schule³¹⁾ wurden seit 1953 derartige Untersuchungen systematisch im Massenspektrometer selbst unternommen. Das feste Kondensat, z. B. $W + WO_3$, wird in einer KNUDSEN-Effusionszelle mit kleinem Öffnungs- zu Oberflächenverhältnis als Gleichgewichtssystem auf bestimmte Temperaturen geheizt. Der austretende Molekularstrahl gelangt in eine mehr oder weniger konventionelle Elektronenstossionenquelle, in der die effundierenden Molekeln ionisiert und evtl. fragmentiert werden. Man interessiert sich zunächst für die Molekelionen und berücksichtigt Fragmente nur insoweit, als sie zur Charakterisierung bestimmter Molekelionen Aufschluss geben können. Da man druckabhängige Ion-Molekel-Reaktionen und daraus gebildete Assoziate leicht ausschalten bzw. unterscheiden kann, liefert die Ionenquelle ein qualitatives Bild über die vorhandenen Teilchen. Indem man deren Dampfdruck absolut bestimmt sowie als Funktion der Temperatur und des chemischen Milieus studiert, erhält man Auskunft über die Verdampfungsenthalpie für die betreffenden Dampfkomponenten und damit u. U. wichtige Daten über Chemie und Thermodynamik der festen Phase.

Als Hauptresultat der heute über 200 Arbeiten dieses Gebietes ist die Tatsache hervorzuheben, dass Dämpfe über kondensierten Phasen nur ausnahmsweise aus einfachen Teilchen bestehen³²⁾. Ganz ähnlich wie in der Chemie wässriger Lösungen hat man es in der Mehrzahl mit komplizierten Assoziaten zu tun, die oft den elementaren Valenzregeln nicht genügen.

Über festen oder flüssigen b-Metallen werden Dimere (Cu, Ag, Au, Pb) oder höhere Assoziate ($Ge-Ge_3$; $Sn-Sn_6$) gefunden. P, As, Sb werden als P_4 , As_4 und Sb_4 -Molekeln verdampft. Über S, Se, Si findet man alle Polymeren bis S_9 , Se_8 , Si_7 , wobei die Häufigkeitsverteilung natürlich von der Temperatur, aber auch von der spezifischen Stabilität (räumliche Struktur, Ringe, Ketten?) der einzelnen Polymeren abhängt. Über Graphit findet man hauptsächlich C_3 , aber auch C bis C_6 (2000–2400°K). Bor und B_2O_3 erzeugen einen Dampf von BO, B_2O_2 und B_2O_3 -Molekeln (1500–2000°K), während beim Al- Al_2O_3 -System Al_2O , AlO, Al_2O_2 -Molekeln auftreten (2100–2500°K). Alkalihalide verdampfen als Ionenpaarpolymeren, z. B. LiI bis Li_3I_3 ; LiCl bis Li_4Cl_4 ;

³¹⁾ W. A. CHUPKA & M. G. INGRAM, J. physic. Chemistry 59, 100 (1955).

³²⁾ Übersichtsartikel M. G. INGRAM & J. DROWART in High Temperature Technology, Asilomar Grounds Oct. 6–9 (1959), pp. 338–378 (Stanford Research Inst.).

aus KF-NaF:NaKF_2 . Andere Halide ergeben, etwa CuCl:CuCl bis Cu_4Cl_4 ; FeCl_2 : Fe_2Cl_4 , Fe_2Cl_2 , FeCl_2 ; ganz ähnlich die Hydroxide: z.B. $\text{Na}_2(\text{OH})_2$, $\text{NaK}(\text{OH})_2$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ verdampft als $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Molekeln. Besonders interessant sind die Oxide der Übergangsmetalle, zu denen einige Daten in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Hierzu ist noch einmal hervorzuheben, dass es sich um Partikeln handelt, die im thermodynamischen Gleichgewicht mit der festen (oder flüssigen) Phase vorkommen und nicht um irgendwelche ephemeren Teilchen, die als Fragmente in der Ionenquelle entstehen. Es ist bemerkenswert, welche komplizierte Assoziate noch bei Temperaturen von 1500–2000° K beobachtet werden. Festkörper-Umwandlungen, etwa die Bildung neuer Silicat-Phasen durch Sintern bei 1200–1400°C, können anhand der im Dampfraum auftretenden Partikeln und ihrer Dampfdrucke verfolgt werden, eine Methode von eminenter praktischer Bedeutung (Zement, keramische Massen usw.).

Tabelle 2. Molekeln im Gleichgewichtsdampf über Oxiden

System	Temp.	Molekeln, über die thermodynamische Daten gewonnen werden:
V_2O_5 W-WO ₃ Mo-MoO ₃ Mo-MoO ₃	1200–1950°C 1330–1470 1580–2000 800–1000	V_4O_{10} ; V_4O_8 ; V_6O_{14} ; V_6O_{12} ; V_2O_4 W_3O_9 ; W_4O_{12} ; W_5O_{15} MoO_3 ; Mo_2O_6 ; Mo_3O_9 ; Mo_2O_5 ; Mo_3O_8 Mo_3O_9 ; Mo_4O_{12} ; Mo_5O_{15} ΔH° für $n(\text{MoO}_3) \rightarrow (\text{MoO}_3)_n$
Al_2O_3 ; SiO_2 ; CaO ; Na_2O	1000–1400°C	Na^+ Intensität zeigt Bildung oder Umwandlung sämtlicher fester Silicatphasen an
Se_2O_3	1500–2200°C	SeO , ΔH° : $\text{SeO} \rightarrow \text{Se} + \text{O}$

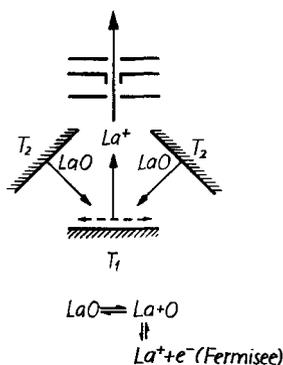


Fig. 17. Schema einer Dreifach-Bändchen-Therm-Ionenquelle für thermochemische Untersuchungen

Unter bestimmten Kautelen lassen sich derartige Vorgänge auch mit Thermionenquellen besonderer Bauart untersuchen. Fig. 17 zeigt das Schema einer Versuchsanordnung zum Studium der Dissoziationsenthalpien der Seltenen Erd-Monoxid-Molekeln. Auf zwei Heizbändchen aus Ta wird z. B. La_2O_3 (in μg -Mengen) deponiert. Bei Temperaturen um 1000°C emittieren diese einen Dampf von LaO; dieser wird auf

einem zentralen Heizbändchen aus Pb, Ta, W oder Re aufgefangen. Darauf findet die temperaturabhängige Dissoziationsreaktion



statt, welche anhand der thermisch emittierten La^+ -Ionen verfolgt werden kann. Eine typische Intensitäts-Temperaturkurve zeigt Fig. 18. Aus dieser leitet man als Reaktionsenthalpie bei 1900°K einen Betrag von 191 kcal/Mol ab³³⁾.

Die Hochtemperatur-Massenspektrometrie ist das Hilfsmittel der Wahl zum Studium komplexchemischer Verhältnisse an Teilchen in hochverdünnten Gasen. Es wird besonders aufschlussreich sein, die Befunde dieser Methode mit denjenigen ähnlicher Assoziatete etwa aus wässrigen Lösungen zu vergleichen. Die Beobachtung von Auftrittspotentialen, der Fragmentierungsmuster und thermochemischer Grössen (Dampfdruckkurve; Verdampfungsenthalpien nach dem II. und III. Hauptsatz) an den einzelnen Dampf-Species liefert im Massenspektrometer gleichzeitig strukturelle und thermodynamische Informationen (Dissoziationsenergien). Die Entwicklung geht heute in der Richtung, kinetische Befunde ebenfalls zugänglich zu machen (Verdampfungskinetik, Kinetik von Oberflächenreaktionen); ausserdem ist es ohne weiteres möglich, im Gleichgewicht vorhandene Ionenspecies über flüssigen und festen

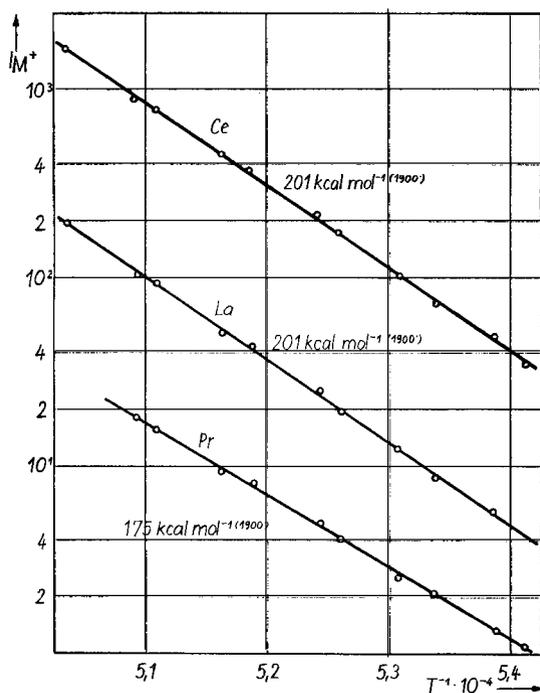


Fig. 18. Intensität von SE^+ -Ionen als Funktion der reziproken Temperatur

³³⁾ A. FUCHS & E. SCHUMACHER, in Vorb. Dort wird ausführlich auf experimentelle und theoretische Befunde eingegangen, welche die Bedeutung derartig bestimmter Enthalpiewerte betreffen. Ziel der Arbeit ist die Korrelation mit der Ordnungszahl der SE.

Phasen direkt zu erfassen. Damit wird der Anschluss an die Lösungsschemie noch un-mittelbarer werden.

6. Ausblick. – Es ist offensichtlich, dass sich die Massenspektrometrie mit den Elektronenstoss-Fragment-Spektren in kurzer Zeit eine wichtige Stelle bei der Konstitutionsermittlung von Naturstoffen oder Synthetika errungen hat. Die Methodik wird gegenwärtig vor allem in bezug auf eine Reduktion der notwendigen Proben-grösse und des Zeitaufwandes zur Registrierung eines Spektrums entwickelt. Es ist bereits heute möglich, anhand nur papier- oder gas-chromatographisch nachgewiesener Substanzmengen Molekulargewicht, Summenformel und Fragmentspektrum zu er-halten. Da die Korrelation: Fragmentspektrum-Konstitution im wesentlichen auf einer energetisch-kinetischen Interpretation chemischer Reaktionen der angeregten Ionen beruht, ist die Fragment-Massenspektrometrie eine «chemische Methode». Sie liefert mehr chemische Informationen als die anderen physikalischen Strukturbe-stimmungsmethoden. Es ist weiterhin unvermeidlich, dass die Ansprüche an die Methode schnell wachsen, sobald man mit ihren Möglichkeiten etwas vertraut ist. Die Aussagen aus hochauflösenden Maschinen gehen viel weiter, so dass man meist bei niederem Auflösungsvermögen (ca. 500) ein Übersichtsspektrum (in ca. 3 min) und hierauf bei hohem Auflösungsvermögen (z.B. 5000) das Molekelion und seine Um-ggebung (Dublette!) sowie bestimmte Fragmente und Metastabile registriert.

Neben den Elektronenstoss-Ionenquellen werden für bestimmte Aufgaben Feld-ionenquellen eine vermehrte Rolle spielen. Die Funkenionenquelle dürfte ihre Haupt-anwendung in der einfachen Möglichkeit zur Herstellung von «Derivatspektren» finden, indem aus der Probensubstanz mit geeigneten Reagentien beim Funken charakteristische neue Spektren entstehen. Die Photoionisation³⁴⁾ ist ein sehr mächtig-es Mittel zur genauen Dosierung der Anregungsenergie und wird bei der Entwicklung des theoretischen Verständnisses der Massenspektren unentbehrlich sein; sie wird zu-dem eine Korrelation mit den optischen Spektren erlauben. Für ihre praktische An-wendung sind intensivere Lichtquellen erforderlich.

Entwicklung instrumenteller Verbesserungen, Möglichkeiten zur Automatisierung der Auswertung, Vergleich und Interpretation von Massenspektren mit Hilfe von Datenverarbeitungsmaschinen sind weitere Programmpunkte verschiedener Labora-torien.

Ich danke meinen Mitarbeitern med. prakt. et cand. phil. II A. FUCHS und cand. phil. II R. TAUBENEST. Unsere massenspektrometrische Einrichtung ist durch die Arbeitsbeschaffungs-kredite des Bundes und vor allem durch die KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT des SCHWEIZE-RISCHEN NATIONALFONDS finanziert worden (Projekt A 92). Beiden Stiftungen sei bestens gedankt.

SUMMARY

Recent work in chemical mass-spectrometry is reviewed.

An introduction deals with the instrumental details and compares low- and high-resolution machines.

³⁴⁾ W. A. CHUPKA, *J. chem. Physics* **30**, 191 (1959); H. HÜRZELER, M. G. INGRAM & J. D. MORRISON, *ibid.* **27**, 313 (1957); J. D. MORRISON, H. HÜRZELER, M. G. INGRAM & H. E. STANTON, *ibid.* **33**, 821 (1960) sowie vor allem B. STEINER, C. F. GIESE & M. G. INGRAM, *ibid.* **34**, 189 (1961).

The features of mass-spectra of molecules are discussed. From field-emission sources very simple spectra are obtained giving information about molecular mass and empirical formula. Fragment-spectra from electron impact sources show essentially the structure-sensitive unimolecular decay-mechanisms of excited molecular ions. Correlation of these data with an empirical thermodynamic interpretation of preferred decay-modes offers a powerful tool for the elucidation of molecular constitution. Typical examples of hydrocarbons, ketones, anhydrides and amino-acids are given. A juxtaposition of electron-impact- and high-frequency-spark-spectra reveals the generally more complex structure of the latter. On the other hand, thermolytically unstable amino-acids can be handled by the spark source whereas they must be esterified to yield usable electron impact spectra. The theoretical approaches for the understanding of fragmentation reactions are discussed.

High resolution spectra offer the advantage of much more detailed knowledge about the fragmentation mechanism. Their main purpose is, however, to obtain the accurate mass of parent ions and fragments from which the empirical formula can be deduced directly.

Inorganic high-temperature mass-spectrometry has been an active field for the last decade. It has provided insight into the complex nature of gaseous particles in thermal equilibrium with condensed phases. Besides thermochemical data on dissociation and solid-vapour-equilibria are secured.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

145. Experimentelle und theoretische Untersuchung der angeregten Elektronenzustände einiger substituierter Benzole¹⁾

von H. Labhart und G. Wagnière

(22. IV. 63)

1. Einleitung. – Die Spektren substituierter Benzole sind in der letzten Zeit Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen²⁾³⁾ gewesen. Der Vergleich der Resultate der Theorie beschränkte sich bisher hauptsächlich auf die direkt aus den Spektren ablesbaren Merkmale, d. h. Banden-Lage und -Intensität. Die Richtung der Übergangsmomente und die bei der Anregung erfolgende Veränderung der Ladungsverteilung konnten bisher kaum im Zusammenhang mit experimentellen Daten

¹⁾ Teilweise vorgetragen an der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft in Basel am 23. Februar 1963.

²⁾ A. K. CHANDRA, J. Amer. chem. Soc. *83*, 4177 (1961); J. E. BLOOR, Canad. J. Chemistry *39*, 2256 (1961); B. J. McCLELLAND, Trans. Faraday Soc. *57*, 2073 (1961); K. FUKUI, M. MOROKUMA & T. YONEZAWA, Bull. chem. Soc. Japan *34*, 1178 (1961); A. F. TERPUGOVA, Dokl. Mezhvuz. Nauch. Konf. po Spektroskopii Tomskii Univ. *1960*, 131; Chem. Abstr. *56*, 8176g (1962); R. GRINTER & E. HEILBRONNER, Helv. *45*, 2496 (1962); I. FISCHER-HJALMARS, Referat, International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Tokyo 1962.

³⁾ J. N. MURRELL, in Symposium on Status of Quantum Chemistry in the Interpretation of Organic Chemistry, Tetrahedron Suppl. *1963* (im Druck).