

Thulium. Hier haben wir bei den verwendeten oben angeführten Komplexbildnern bisher nur im Falle der Citronensäure eine Aufspaltung der bei 6820 Å gelegenen Linie ($^3H_6 \rightarrow ^3H_4$)⁵ erhalten können (Tu-Konz. 0,2-m., Schichtdicke 30 mm). Die Aufspaltung in 3 Komponenten erschien aber auch hier erst in stark alkalischer Lösung. Die Übereinstimmung mit Pr ist augenfällig, gemessen am geringen Ansprechen der untersuchten Linien. Mit Weinsäure konnte im übrigen keine Aufspaltung des beobachteten Termüberganges von Tu erhalten werden, während dies beim Pr noch möglich war.

Die Beeinflussbarkeit der Linien im ABS-Spektrum der untersuchten SE steigt danach von Pr nach Nd und Tu nach Er. Zieht man den Befund von Freed⁶ heran, wonach die Eu-Linien bei 4650 Å in wäßriger Lösung schon von der Natur

der in Lösung befindlichen Anionen (Cl^- , NO_3^-) abhängig sind, so ergäbe sich ein Maximum der Linienbeeinflussbarkeit in der Mitte der Lanthanidenreihe. Weitere Untersuchungen, insbesondere auch am Europium, sollen hierüber Klarheit erbringen, zumal von Hellwege⁷ bei Untersuchungen der SE-Absorptionslinien in Kristallen für die „Empfindlichkeit“ ein inverser Gang angegeben wird.

Der Auergesellschaft danken wir für die freundliche Überlassung von SE-Proben, dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) für die Gewährung eines Stipendiums an einen von uns (D. E.).

⁵ H. Gobrecht, Ann. Phys., Lpz. (5), **31**, 600 [1938].

⁶ S. Freed, Rev. Mod. Phys. **14**, 105 [1942]; J. Chem. Phys. **7**, 824 [1939].

⁷ K. H. Hellwege, Gazz. Chim. Ital. **82**, 468 [1952].

Massenspektrometrische Untersuchungen von CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CH_3Br und CH_3Cl

Von H. GUTBIER

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

(Z. Naturforschg. **9a**, 348–350 [1954]; eingegangen am 26. Januar 1954)

Die bei Elektronenstoß aus den Molekülen CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CH_3Br und CH_3Cl entstehenden ionisierten Bruchstücke und deren relative Häufigkeiten wurden mit dem Massenspektrometer gemessen. Ferner wurden bei den intensiveren Ionensorten die kritischen Potentiale bestimmt.

Die Kenntnis der bei der Dissoziation von Molekülen durch Elektronenstoß entstehenden Bruchstücke ist insofern von Interesse, als man daraus Aufschluß gewinnen kann, welche Moleküle bzw. Radikale in Gasentladungen entstehen. Ein Beispiel solcher Gasentladungen sind Zählrohrentladungen. Für Zählrohre, die bei besonders niedriger Zählrohrspannung arbeiten, finden gerade die oben untersuchten Gase CH_2Br_2 und CH_2Cl_2 als Dampfsätze Verwendung. Für die Lebensdauer solcher Zählrohre ist nun maßgebend, wie rasch der Dampfanteil verbraucht wird, bzw. welche Bruchstücke bei der Zerschlagung der Dampfmoleküle jeweils entstehen¹.

Massenspektren

In den Tab. 1, 2, 3, 4 sind die Massenspektren von CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CH_3Br und CH_3Cl für eine

¹ H. Neuert u. H. Gutbier, Z. Phys. **133**, 451 [1952].

Elektronenenergie von 90 eV zusammengestellt, wobei der intensivsten Linie jeweils die Intensität 100 zugeordnet ist. Es wurden nur einfach positiv geladene Ionen gemessen. Die relativ große Intensität von HBr^+ bzw. HCl^+ ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß HBr bzw. HCl bereits vor einer möglichen Stoßionisation in molekularer Form vorliegt, wie es die unten aufgeführten Messungen der kritischen Potentiale ergeben haben.

Kritische Potentiale

In Tab. 5 sind die kritischen Potentiale zusammengestellt, die sich durch Elektronenstoß beim CH_2X_2 -Molekül ergeben. Die aufgeführten Werte sind Mittelwerte mehrerer Messungen. Zur Bestimmung der kritischen Potentiale der einzelnen Ionensorten wurden jeweils die Massenlinien gewählt, die auf Grund der Isotopie am intensivsten sind und deren Intensität durch andere Ionensorten nicht beeinflusst wird. Nach Möglichkeit wurde bei diesen



Messungen sowohl die halblogarithmische Methode² als auch die Methode der linearen Extrapolation² angewandt. Die nach beiden Methoden erzielten AP-Werte einer Ionensorte differierten bis zu 0,3 eV. Bei einzelnen Ionensorten treten mehrere kritische Potentiale auf, die auf verschiedene Prozesse beim

Stoß zurückzuführen sind. In der letzten Spalte der Tabelle sind die wahrscheinlichen Stoßprozesse aufgeführt. Um die in der Hauptsache durch Volta-potentiale notwendigen Korrekturen durchführen zu können, wurde bei allen Messungen Argon als Eichgas benutzt und $IP(A^+) = 15,75$ eV gesetzt.

Masse	Mögliche Ionensorten	Relative Intensität bei 90 eV
176	$CH_2Br_2^{81+}$	47
175	$CHBr_2^{81+}$	0,6
174	$CBr_2^{81+}; CH_2Br_2^{81, 79+}$	94
173	$CHBr_2^{81, 79+}$	1,2
172	$CBr_2^{81, 79+}; CH_2Br_2^{79+}$	48
171	$CHBr_2^{79+}$	0,6
170	CBr_2^{79+}	0,3
162	Br_2^{81+}	1,2
160	$Br_2^{81, 79+}$	2,4
158	Br_2^{79+}	1,2
95	CH_2Br^{81+}	84
94	$CHBr^{81+}$	7,3
93	$CBr^{81+}; CH_2Br^{79+}$	100,0
92	$CHBr^{79+}$	6,4
91	CBr^{79+}	16
82	HBr^{81+}	13
81	Br^{81+}	23
80	HBr^{79+}	13
79	Br^{79+}	24
14	CH_2^+	4,9
13	CH^+	1,8
12	C^+	0,9

Tab. 1. Relative Intensitäten der Massenspektren von CH_2Br_2 .

Masse	Mögliche Ionensorten	Relative Intensität bei 90 eV
88	$CH_2Cl_2^{37+}$	6,1
87	$CHCl_2^{37+}$	0,3
86	$CCl_2^{37+}; CH_2Cl_2^{37, 35+}$	37
85	$CHCl_2^{37, 35+}$	1,9
84	$CCl_2^{37, 35+}; CH_2Cl_2^{35+}$	55
83	$CHCl_2^{35+}$	2,6
82	CCl_2^{35+}	1,2
51	CH_2Cl^{37+}	32
50	$CHCl^{37+}$	2,9
49	$CCl^{37+}; CH_2Cl^{35+}$	100,0
48	$CHCl^{35+}$	8,9
47	CCl^{35+}	18
38	HCl^{37+}	12
37	Cl^{37+}	4,5
36	HCl^{35+}	37
35	Cl^{35+}	13
14	CH_2^+	3,8
13	CH^+	2,2
12	C^+	1,2
	Cl_2^+	schwach

Tab. 2. Relative Intensitäten der Massenspektren von CH_2Cl_2 .

Masse	Mögliche Ionensorten	Relative Intensität bei 90 eV
96	CH_3Br^{81+}	94
95	CH_2Br^{81+}	14,5
94	$CHBr^{81+}; CH_3Br^{79+}$	100,0
93	$CBr^{81+}; CH_2Br^{79+}$	23,3
92	$CHBr^{79+}$	4,9
91	CBr^{79+}	8,7
82	HBr^{81+}	5,6
81	Br^{81+}	13,3
80	HBr^{79+}	5,8
79	Br^{79+}	13,3
15	CH_3^+	102
14	CH_2^+	6,5
13	CH^+	2,6
12	C^+	1,4

Tab. 3. Relative Intensitäten der Massenspektren von CH_3Br .

Masse	Mögliche Ionensorten	Relative Intensität bei 90 eV
52	CH_3Cl^{37+}	33,0
51	CH_2Cl^{37+}	3,0
50	$CHCl^{37+}; CH_3Cl^{35+}$	100,0
49	$CH_2Cl^{35+}; CCl^{37+}$	12,0
48	$CHCl^{35+}$	4,4
47	CCl^{35+}	9,7
38	HCl^{37+}	2,6
37	Cl^{37+}	1,8
36	HCl^{35+}	8,2
35	Cl^{35+}	5,0
15	CH_3^+	68
14	CH_2^+	5,4
13	CH^+	3,1
12	C^+	1,6

Tab. 4. Relative Intensitäten der Massenspektren von CH_2Cl .

Ionen-sorte	CH_2Br_2	CH_2Cl_2	Wahrscheinlicher Prozeß
$CH_2X_2^+$	$10,8 \pm 0,1$	$11,4 \pm 0,1$	$CH_2X_2 \rightarrow CH_2X_2^+$
CHX_2^+	—	$13,0 \pm 0,5$	$CHX_2^+ + H$
CX_2^+	—	$12,5 \pm 0,5$	$CX_2^+ + H_2$
CH_2X^+	$11,5 \pm 0,1$	$12,3 \pm 0,1$	$CH_2X^+ + X$
CHX^+	$13,5 \pm 0,3$	$12,9 \pm 0,2$	$CHX^+ + HX$
CX^+	$18,6 \pm 0,6$	—	$CHX^+ + H + X$
	$15,8 \pm 0,3$	$16,1 \pm 0,5$	$CX^+ + X + H_2$
	$21,5 \pm 0,8$	—	$CX^+ + X + 2H$
CH_3^+	$17,0 \pm 1,0$	$18,5 \pm 1,0$	$CH_3^+ + X_2$
HX^+	$11,6 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,2$	$HX \rightarrow HX^+$
X^+	$15,8 \pm 0,3$	—	$HX \rightarrow X^+ + H$
			$CH_2X_2 \rightarrow X^+ + CH_2X$
			$CH_2X_2 \rightarrow CH_2X_2^+$
$CH_2X_2^+$	$10,805 \pm 0,002$	$11,25 \pm 0,01$	
	$10,488 \pm 0,002$	$11,17 \pm 0,01$	(spektroskopisch)

Tab. 5. Kritische Potentiale für Ionisation und Dissoziation von CH_2Br_2 und CH_2Cl_2 in eV.

² H. Neuert, Angew. Chem. **65**, 454 [1953].

Analog sind in Tab. 6 die kritischen Potentiale der sich aus CH_3Br und CH_3Cl ergebenden Ionensorten zusammengestellt. Um über das Auftreten von HX^+ bzw. X^+ Aufschluß zu gewinnen, wurden durch Messungen an HBr - bzw. HCl -Gas auch die kritischen Potentialwerte von HBr^+ und Br^+ bzw. HCl^+ und Cl^+ gemessen. Die gefundenen Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den

Ionensorte	CH_3Br	CH_3Cl	Wahrscheinlicher Prozeß
CH_3X^+	$10,8 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,1$	$\text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{CH}_3\text{X}^+ + \text{H}$ $\text{CH}_3\text{X}^+ + \text{H}_2$ $\text{CHX}^+ + 2\text{H}$ $\text{CX}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$ $\text{CH}_3^+ + \text{X}$ $\text{CH}^+ + \text{HX}$ $\text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{X}$
CH_2X^+	$12,9 \pm 0,1$	$13,3 \pm 0,1$	
CHX^+	$13,5 \pm 0,2$	$13,2 \pm 0,6$	
	$22,4 \pm 1,0$	$21,0 \pm 1,0$	
CX^+	$17,5 \pm 0,5$	$18,6 \pm 0,5$	
CH_3^+	$13,0 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,1$	
CH_2^+	$15,7 \pm 0,5$	$15,5 \pm 0,5$	$\text{HX} \rightarrow \text{HX}^+ + \text{H}$ $\text{HX} \rightarrow \text{X}^+ + \text{H}$
CH^+	$22,0 \pm 1,0$	$21,8 \pm 1,0$	
HX^+	$11,6 \pm 0,2$	$12,6 \pm 0,3$	
X^+	$15,8 \pm 0,3$	—	

Tab. 6. Kritische Potentiale für Ionisation und Dissoziation von CH_3Br und CH_3Cl in eV.

spektroskopisch bekannten Werten überein. Gleichzeitig wurde das Intensitätsverhältnis von HBr^+/Br^+ bzw. HCl^+/Cl^+ bei 90 eV Elektronenenergie zu 2,5 bzw. 6,2 bestimmt. Durch die Übereinstimmung der beim HX -Gas gefundenen kritischen Potentiale von HX^+ mit den entsprechenden Werten in Tab. 5 und 6 wird bestätigt, daß HBr bzw. HCl bereits vor einer möglichen Stoßionisation in molekularer Form vorliegt.

Diskussion

Die hier durchgeführten Messungen zeigen, daß sich CH_2Br_2 und CH_2Cl_2 bzw. CH_3Br und CH_3Cl bei Elektronenstoß ähnlich verhalten. Der Größe der Moleküle entsprechend ist die absolute Ionenintensität jeweils bei den aus Br -Derivaten entstehenden Ionensorten größer. Neben dem ionisierten Ausgangsmolekül treten bei allen Molekülarten besonders die Ionensorten mit großer Intensität auf, die sich aus dem Ausgangsmolekül durch Abspaltung von jeweils einem Br - bzw. Cl -Atom ergeben. Allgemein ist die Wahrscheinlichkeit zur Abspaltung eines Halogenatoms größer als die zur Abspaltung eines H -Atoms. Aus den Messungen der kritischen Potentiale ergibt sich, daß die kritischen Werte gleicher Ionensorten im allgemeinen bei den Cl -enthaltenden Ionen um 0,3 bis 1,5 eV höher liegen. Ferner lassen sich aus den gemessenen Appearance-Potentialen eine Reihe von Dissoziationsenergien abschätzen, sofern die Ionisierungspotentiale der ionisierten Bruchstücke bekannt sind. So ergibt sich z. B. mit dem bekannten Wert von $\text{IP}(\text{CH}_3^+) = 10,0$ eV für die Dissoziationsenergie von $\text{CH}_3 \dots \text{Br}$ bzw. $\text{CH}_3 \dots \text{Cl}$ der Wert von 3,0 eV bzw. 3,9 eV.

Dem bisherigen Direktor des Physikalischen Staatssinstitutes Hamburg, Herrn Prof. Dr. Fleischmann, danke ich für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. Neuert danke ich für das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Über Diacetylen in der Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. 9a, 350—354 [1954]; eingegangen am 12. Februar 1954)

Untersuchungen in der positiven Säule einer Glimmentladung mit Diacetylendampf führen zu folgenden Befunden:

1. Das der Absorption in UV entsprechende Emissionsspektrum tritt *nicht* auf.
2. Im Sichtbaren erscheint ein sehr intensives Bandenspektrum 4673—6500 Å, dessen erste Schwingungsanalyse angegeben wird. Die Schwingungen sind in guter Übereinstimmung mit den Schwingungen des Grundzustandes von Diacetylen (nach Infrarot- und Raman-Untersuchungen). Der angeregte Zustand ist unbekannt. Die diesem Übergang entsprechende Absorption konnte nicht gefunden werden.

Das Spektrum wurde bereits früher³ bei einigen aromatischen Verbindungen sowie bei Äthylen und Acetylen beobachtet und damals als C_2H_x gedeutet. Nach den jetzigen Befunden muß es sich bei diesen Substanzen um ein Polymerisationsprodukt von C_2H -Bruchstücken handeln.

Mit einer früher beschriebenen Entladungsröhre¹ wird das Leuchten des Diacetylens $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ bei Elektronenstoßanregung in der posi-

ven Säule untersucht. In der Absorption ist ein Spektrum bei 2970—2650 Å mit scharfen, engen Banden beobachtet worden², das Schwingungsdiffe-

¹ H. Schüler, Spectrochim. Acta 4, 85 [1950].

² Sho-Chow Woo u. T. C. Chu, J. Chem. Phys. 5, 786 [1937].