

vom experimentellen Wert beträgt.

Bildet man $\tilde{\Psi}_B^{\text{orth}} = \Psi_B - (c + c') \Phi_A$,

so ergibt sich (näherungsweise nach einer Störungsrechnung)

$$\tilde{E}_B^{\text{orth}} = E_B - (c + c')^2 E_A - 2(c + c') a_1 (\Psi_B H \Psi_{2p^2}).$$

Das letzte Glied erniedrigt die Energie, ist aber so klein:

$$(\Psi_B H \Psi_{2p^2}) = 0,0781,$$

$$-2(c + c') a_1 (\Psi_B H \Psi_{2p^2}) = -0,0020,$$

daß es praktisch nichts ausmacht.

Bildet man hingegen die Linearkombinationen $\tilde{\Phi}_A$, $\tilde{\Phi}_B$ aus Ψ_A , Ψ_B und Ψ_{2p^2} , die die Energie zum Extremum machen, so ist $\tilde{\Phi}_B$ automatisch orthogonal zu $\tilde{\Phi}_A$. Die damit berechnete Energie \tilde{E}_B liegt wesentlich näher an E_{exp} als E_B^{orth} (Abweichung etwa 16% deren von E_B^{orth}) und ist im Sinne dieser Arbeit ein gültiges Maß für die Güte der Wellenfunktion $\tilde{\Phi}_B$.

Daß die Abweichung noch immer wesentlich größer ist als z. B. bei HARTREE-FOCK-Funktionen, liegt an der Primitivität der Ansätze.

Massenspektrometrische Untersuchungen mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle

Von H. D. BECKEY

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 14 a, 712—721 [1959]; eingegangen am 13. April 1959)

Es wurde eine Feldemissions-Ionenquelle entwickelt, bei der das an einer Wolframspitze bei Feldstärken von $1-5 \cdot 10^8$ V/cm entstehende, divergierende Ionenbündel auf den Eintrittspalt eines Massenspektrometers fokussiert wird. Die beobachteten Massenspektren sind sehr einfach im Vergleich zu denen, die bei Verwendung einer Elektronenstoß-Ionenquelle entstehen. Es wurden Ionenreaktionen von Molekülen mit gepaarten und ungepaarten Elektronen in der F.E. (Feldemissions)-Ionenquelle, die Assoziation von Molekülen und die Bildung kondensierter Schichten auf der Emissionsspitze untersucht; ferner wurden einige bei Chemisorptionsreaktionen und photochemischen Reaktionen gebildete freie Radikale nachgewiesen.

In den vergangenen zehn Jahren sind der Erforschung chemischer Reaktionen durch die Entwicklung neuartiger massenspektrometrischer Analysenverfahren neue experimentelle Möglichkeiten eröffnet worden. Insbesondere hat die Untersuchung von Gasreaktionen, bei denen freie Radikale oder Atome als Zwischenprodukte von z. Tl. äußerst kurzer Lebensdauer auftreten, durch die massenspektrometrischen Methoden einen erheblichen Auftrieb erhalten. Mit Hilfe dieser neuen Methoden wurden u. a. thermische Zersetzungsreaktionen, heterogene Reaktionen an Katalysatoren, Flammenreaktionen, Reaktionen zwischen freien Radikalen, Atomen und Molekülen aus elektrischen Entladungen und photochemische Reaktionen untersucht.

Das Ziel solcher Untersuchungen ist es, einerseits möglichst lückenlos alle kurzlebigen Zwischenprodukte chemischer Reaktionen qualitativ nachzuweisen, um nach Kenntnis aller Zwischen- und Endprodukte ein vollständiges Reaktionsschema ableiten zu können, und andererseits durch quantitative Messung der zeitlichen Änderung der Radikal- oder

Atomkonzentrationen eine Aussage über die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien von Radikalreaktionen machen zu können.

Bei diesen massenspektrometrischen Untersuchungen wurden zur Ionisierung der Moleküle oder Radikale Elektronenstoß-Ionenquellen benutzt. Es wurde zur Lösung der jeweils vorliegenden Probleme eine Vielzahl spezieller Elektronenstoß-Ionenquellen entwickelt; auch die verwendeten Massenanalysatoren waren von Fall zu Fall sehr verschieden. Gemeinsam war den zahlreichen massenspektrometrischen Untersuchungen über Radikalreaktionen das Prinzip, in einem „Reaktor“ freie Radikale oder Atome zu erzeugen, von denen ein Teil zusammen mit unzersetzten Molekülen der reagierenden Gase in einen Ionisierungsraum gelangt, in dem die Ionisierung durch Elektronenstoß hervorgerufen wird.

Obwohl diese Methode mit Erfolg angewandt wurde und viele neue Ergebnisse zur Folge hatte, ist sie nicht frei von Nachteilen. Die Energie der ionisierenden Elektronen beträgt üblicherweise 50–70 eV, da in diesem Bereich bei den meisten Molekülen das



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Maximum der Ionisierungswahrscheinlichkeit liegt und man somit eine möglichst große und von den Schwankungen der Elektronenenergie ziemlich unabhängige Ionenausbeute erhält.

Die Elektronenenergie von 50–70 eV ist weitaus größer als die Summe der Ionisierungs- und Dissoziationsenergie der Moleküle, so daß durch den Elektronenstoß die Ionisation unter gleichzeitiger Dissoziation eines beträchtlichen Teiles der Moleküle verursacht wird. Bei größeren organischen Molekülen entsteht meist eine große Zahl von Molekülbruchstückionen verschiedener Masse, so daß das Massenspektrum sehr kompliziert wird. Die Intensität dieser Bruchstückionen ist oft von der gleichen Größe oder sogar größer als die der Muttermolekül-Ionen.

Wenn bei einer chemischen Reaktion freie Radikale entstehen, die in der Ionenquelle eines Massenspektrometers ionisiert werden, so überlagern sich diesen Radikationen oft Bruchstückionen gleicher Masse, die aus den soeben angegebenen Gründen aus den Muttermolekülen durch Elektronenstoß entstehen. Bei hinreichend großer Konzentration der durch die chemische Reaktion entstehenden Radikale kann diese durch Subtraktion der durch Elektronenstoß entstehenden Radikale von der Gesamtkonzentration der Radikale bestimmt werden. Hierzu ist es erforderlich, die Konzentration der Elektronenstoß-Radikale bei so tiefer Temperatur zu messen, daß keine chemische Reaktion eintritt. Das Massenspektrum muß dann auf die Temperatur, bei der die chemische Reaktion untersucht werden soll, extrapoliert werden.

Man kann die bei einer chemischen Reaktion entstehenden Radikale auch dadurch von den Elektronenstoßradikalen unterscheiden, daß man die Energie der stoßenden Elektronen so niedrig hält, daß sie zwar zur Ionisation der chemisch gebildeten Radikale, aber nicht zur Dissoziation der Muttermoleküle unter gleichzeitiger Ionisation der Bruchstücke ausreicht.

Bei der Untersuchung von Reaktionen, bei denen freie Radikale in Konzentrationen von nur 10^{-4} bis 10^{-6} derjenigen der Muttermoleküle entstehen, ist im allgemeinen ein Nachweis der Radikale mit Hilfe der bisher beschriebenen Methoden nicht mehr möglich.

Aus diesem Grunde ist es erwünscht, zum Nachweis kleinster Konzentrationen von Radikalen, die als Zwischenprodukte chemischer Reaktionen entste-

hen, eine Methode zu benutzen, bei der sowohl mit hinreichend großen Ionenströmen zu rechnen ist, als auch ein großer, störender Untergrund von Elektronenstoßradikalen vermieden wird. Beide Forderungen werden von der *Feldemissions-Ionenquelle* erfüllt. Der Hauptvorteil einer derartigen Ionenquelle gegenüber einer Elektronenstoß-Ionenquelle liegt in einer wesentlichen Vereinfachung der Massenspektren. Zum Beispiel weist das Elektronenstoß-Massenspektrum des Benzols 19 Maxima mit einer Intensität von mehr als 1% derjenigen des Mutterions auf, während im F.E.-Massenspektrum des Benzols außer dem Mutterion nur das C^{13} -Benzolisotop, jedoch keine weiteren Ionen mit einer Häufigkeit von mehr als 1% erscheinen.

Der Vorteil einer derart drastischen Vereinfachung der Massenspektren für analytische Zwecke liegt auf der Hand. Außer dem Nachweis kleinster Radikalkonzentrationen wird durch die F.E.-Ionenquelle der Nachweis sehr kleiner Konzentrationen von solchen Komponenten in Gasmischungen ermöglicht, deren Massen in Elektronenstoß-Ionenquellen durch hohe Konzentrationen von Molekülbruchstücken überlagert werden.

Die Methode der Feld-Ionisierung besitzt gegenüber der Elektronenstoß-Ionisierung auch gewisse Nachteile; so vor allem die leichte Zerstörbarkeit der äußerst feinen Wolframspitze, durch die die hohen elektrischen Felder erzeugt werden und ferner die größere Inkonzistenz des Ionenstroms im Vergleich zum Ionenstrom von Elektronenstoß-Ionenquellen.

Andererseits bietet die F.E.-Ionenquelle nicht nur den Vorteil vereinfachter Analysen, sondern auch die Möglichkeit zum Studium physikalisch-chemischer Vorgänge unter dem Einfluß extrem hoher elektrischer Feldstärken bis zur Größe von $5 \cdot 10^8$ V/cm.

Die Feldemissions-Ionenquelle

Eine F.E.-Ionenquelle stellt eine abgeänderte Form des F.E.-Ionenmikroskops dar. Dieses wurde zuerst von MÜLLER¹ angegeben. Das Feldionenmikroskop besteht im wesentlichen aus einem Glaskolben, der mit Helium oder Wasserstoff von etwa 10^{-3} mm Hg gefüllt wird und in dessen Mitte sich eine feine Wolframspitze mit einem Krümmungsradius von etwa 10^{-5} cm befindet. An diese Spitze wird eine

¹ E. W. MÜLLER, Z. Phys. **131**, 136 [1951].

Spannung von etwa +10 bis 20 kV gegen einen gegenüberliegenden, elektrisch leitenden Leuchtschirm gelegt, so daß an der Spitze elektrische Feldstärken von einigen 10^8 V/cm entstehen.

KIRCHNER², INGRAM und GOMER³ sowie MÜLLER und BAHADUR⁴ gaben eine theoretische Interpretation der Feldionisierung.

Die Ionisierung von Molekülen, die aus der Gasphase kommend sich in Richtung der Spitze bewegen, erfolgt so, daß in unmittelbarer Nähe der Spitze infolge des hohen Feldes Elektronen aus den Molekülen austunneln und zur Spitze übertreten. Die positiven Ionen werden von der positiven Spitze abgestoßen und in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt.

Zum Zwecke der Massenanalyse des vor der Spitze eines Feldionenmikroskops entstehenden Ionenstrahles entwickelten GOMER und INGRAM^{3, 5} 1954 eine Feldemissions-Ionenquelle für ein Massenspektrometer Nierscher Bauart*. MÜLLER⁴ hat innerhalb eines abgeänderten Feldionenmikroskops eine magnetische Strahlablenkung vorgenommen, so daß er auf dem Leuchtschirm die Massenverteilung der Ionen analysieren konnte. Da seit den Mitteilungen von GOMER und INGRAM von 1954/55 bisher keine Arbeiten über eine F.E.-Ionenquelle in Verbindung mit einem Massenspektrometer publiziert worden sind, und da außerdem der Aufbau der Ionenquelle von GOMER und INGRAM ohne nähere Angaben über ein System zur Fokussierung des divergierenden Ionenbündels dargestellt worden war, wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit eine F.E.-Ionenquelle neu entwickelt (Abb. 1).

Der Aufbau dieser Ionenquelle soll nun im einzelnen geschildert werden. Bei der Gestaltung des Strahlengangs wurde aus Intensitätsgründen besonderer Wert auf die Fokussierung des an der Wolframspitze entstehenden, divergenten Ionenbündels gelegt. Grundsätzlich war es einerseits möglich, die Ionen durch ein elektrostatisches Linsensystem in der Nähe der Spitze zu fokussieren und dann durch eine anschließende Elektrode von der vollen Energie (10–20 keV) auf 2 keV abzu-bremsen, oder andererseits die Ionen erst abzu-bremsen und dann durch ein Linsensystem zu fokussieren. (Die Abbremsung der Ionen ist wegen der Begrenzung der zulässigen Ionenenergie durch die Stärke des zur Verfügung stehenden Magneten erforderlich.) Die zweite

Möglichkeit erwies sich als günstiger, da die Ionen unabhängig von der primären Beschleunigungsspannung immer mit der konstanten Energie von 2 keV in das Linsensystem eintreten und somit ein Nachstellen des Linsenpotentials bei Variation der primären Beschleunigungsspannung nicht erforderlich ist.

Die Wolframspitze mit einem Potential von +2000 V gegen Erde befindet sich in einem Abstand von etwa 2 mm gegenüber einer Beschleunigungselektrode (B_1) aus poliertem Vakuummetall, deren Spannung bis maxi-

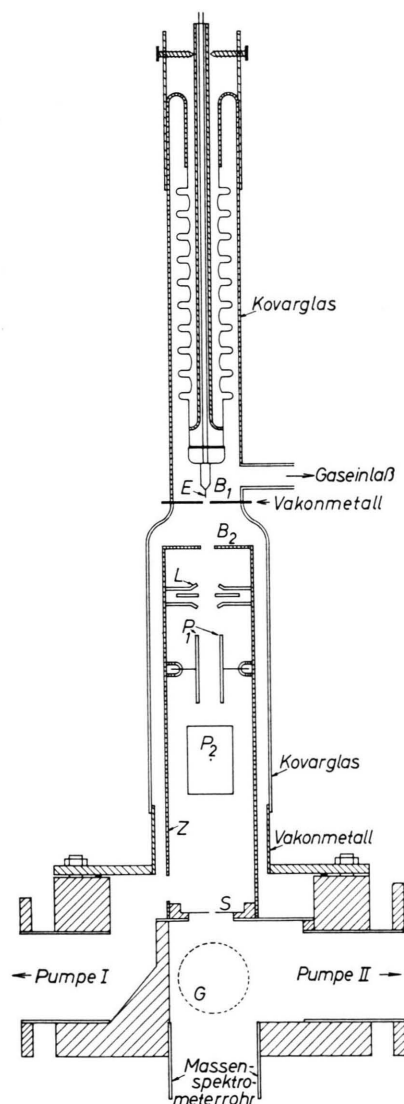


Abb. 1. Die F.E.-Ionenquelle.

² F. KIRCHNER, Naturwiss. **41**, 136 [1954].

³ M. G. INGRAM u. R. GOMER, Z. Naturforsch. **10 a**, 863 [1955].

⁴ E. W. MÜLLER u. K. BAHADUR, Phys. Rev. **102**, 624 [1956].

⁵ R. GOMER u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **22**, 1279 [1954]; J. Amer. Chem. Soc. **77**, 500 [1955].

* Anfang 1953 hat E. W. MÜLLER in einer privaten Mitteilung auf die Vorzüge einer F.E.-Ionenquelle für massenspektrometrische Untersuchungen (punktförmige Ionenquelle, keine Molekülfragmentierung, Energiehomogenität der Ionen) hingewiesen. — M. DRECHSLER hat am 2. 7. 1954 eine Patentschrift über eine F.E.-Ionenquelle eingereicht.

mal -18 kV gegen Erde variabel einstellbar ist. Durch eine Öffnung von 1 mm ϕ in der Vakumscheibe tritt ein Teil des Ionenbündels hindurch und wird durch eine den Metallzylinder (Z) abschließende Lochblende (B_2), die auf Erdpotential liegt, abgebremst. Durch ein dreiteiliges, elektrostatisches Linsensystem, dessen mittlere Elektrode auf einem variablen Potential von maximal ± 2000 V gegen Erde liegt, wird der Ionenstrahl auf den Eintrittspalt ($0,3 \times 15$ mm²) des Massenspektrometers** fokussiert. Die Brennweite betrug bei den üblichen Betriebsbedingungen etwa 15 mm.

Durch Ablenkplattenpaare (P_1 und P_2) kann der Ionenstrahl elektrisch beeinflusst werden. Außerdem muß die Wolframspitze geometrisch genau justiert werden. Daher ist an den Spitzenträger ein Glasfaltenbalg von ca. 10 cm Länge angeschmolzen, so daß man mit Hilfe eines Dreipunkt-Zentriersystems die Spitze während des Betriebes so justieren kann, daß sich auf dem Auffänger ein maximaler Ionenstrom ergibt. Die Transmission der gesamten Anordnung betrug bei optimaler Justierung 10^{-4} , d. h. bei einer Totalemission der Spitze von 10^{-8} wurden 10^{-12} A am Auffänger (1. Platte des Multipliers) gemessen. Dieser Auffängerstrom wird durch einen siebzehnstufigen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt. So ist es möglich, Ionen verschiedener Masse noch im Verhältnis $1 : 3 \cdot 10^{-6}$ nachzuweisen. Die gesamte Apparatur ist auf 300°C ausheizbar, ein Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mm Hg konnte erreicht werden. In die Ionenquelle wurden Gase mit einem Druck bis zu 10^{-3} mm Hg eingelassen; in dem durch die Hg-Pumpe I abpumpbaren Raum zwischen Blende B_1 und Schlitz S herrscht ein Druck von etwa 10^{-5} mm Hg und in dem durch die Hg-Pumpe II abpumpbaren Spektrometerrohr ein Druck von etwa 10^{-6} mm Hg. Das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers beträgt im gegenwärtigen Stadium 100, es kann jedoch leicht gesteigert werden. Weitere Einzelheiten der Ionenquelle gehen aus Abb. 1 hervor. Eine Glaskappe (G) enthält die Drahtdurchschmelzungen für die Zuleitungen zu den Ablenkplatten und der Linse. Infolge der z. Zt. noch beträchtlichen Schwankungen des Ionenstromes wurde für die Registriervorrichtung eine große Zeitkonstante gewählt und der Ionenstrom durch Messung über längere Zeiten gemittelt. Sämtliche Spannungen sind elektronisch stabilisiert. Zur Erzeugung der Hochspannung für die Feldemission wurde ein Hochfrequenzgenerator angefertigt, dessen Ausgangsspannung transformiert und gleichgerichtet wird. Es können Spannungen von -5 kV bis maximal -18 kV gegen Erde eingestellt werden. An die Ablenkplattenpaare werden Spannungen zwischen $+$ und -100 V gegen Erde angelegt. Die Wolframdrahtschleife, an deren vorderes Ende die Emissionsspitze angeknötet ist, kann mit Hilfe eines Niedervolttransformators durch einen Strom von etwa 2 A ausgeheizt werden. Der stabilisierte Magnetstrom kann elektronisch zeitproportional verändert werden, so daß das

Massenspektrum automatisch mit einem Schreiber registriert wird.

Die Emissionsspitze wurde durch chemische Ätzung eines Wolframdrahtes in einer Natriumnitrit-Schmelze nach der von MÜLLER⁶ beschriebenen Methode hergestellt.

Ergebnisse und Diskussion

a) Ionenreaktionen von Molekülen mit gepaarten und ungepaarten Elektronen in der F.E.-Ionenquelle

Das F.E.-Massenspektrum des Wassers wurde zuerst untersucht. Im Gegensatz zum Elektronenstoß-Massenspektrum, in dem man das H_2O^+ -Ion und die Fragment-Ionen OH^+ und O^+ etwa im Verhältnis $1 : 0,3 : 0,1$ findet, besteht das F.E.-Massenspektrum des Wassers nur aus einem einzigen Peak (abgesehen von den sehr schwachen Isotopenpeaks und einem um eine Masseneinheit tiefer liegenden Peak mit nur ca. einem Promille der Intensität des Hauptpeaks). Diesem intensiven Peak wurde die Masse 18 zugeordnet. Es wurden dann nacheinander die Gase

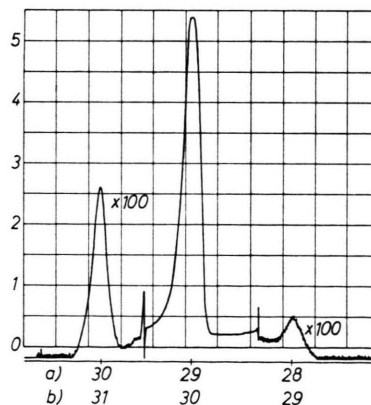


Abb. 2. F.E.-Massenspektrum des NO. a) alte, b) neue Massenskala. Die Unsymmetrie der Peakform ist dadurch bedingt, daß für die Registriervorrichtung eine große Zeitkonstante gewählt wurde.

N_2 , CO, Ar und CO_2 in die Ionenquelle eingelassen und den im F.E.-Massenspektrum erscheinenden Ionen die Massen 28, 40 und 44 zugeordnet. Damit schien die Massenskala eindeutig festgelegt zu sein. Einige Zeit später wurde aber ein überraschender Effekt gefunden. Bei der Untersuchung des F.E.-Massenspektrums des NO-Moleküls fiel es auf, daß der Hauptpeak nicht wie erwartet auf der Masse 30, sondern auf der Masse 29 erschien.

** Es wurde ein Massenspektrometer mit einem magnetischen Sektorfeld von 60° unter Verwendung von Einzelheiten des ATLAS-Massenspektrometers CH 3 verwendet.

⁶ E. W. MÜLLER, Z. Phys. **106**, 541 [1937].

Abb. 2 zeigt das F.E.-Massenspektrum des NO. Der kleine Peak auf Masse 28 stammt vom Stickstoffuntergrund; er kann zur Massenorientierung dienen.

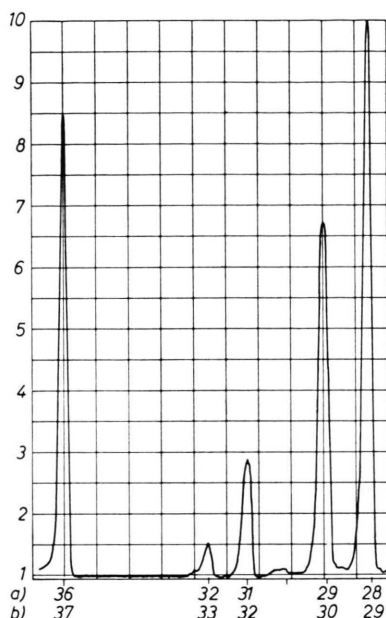


Abb. 3. F.E.-Massenspektrum einer Mischung von CO, NO, O₂ und H₂O. a) alte, b) neue Massenskala.

Um die Lage des NO-Peaks relativ zu den Peaks anderer Moleküle festzustellen, wurden Mischungen von NO mit N₂, CO, Ar und H₂O untersucht. In allen Fällen lag der NO-Peak um eine Masseneinheit zu niedrig im Vergleich zu den Peaks der anderen Moleküle. Abb. 3 zeigt das F.E.-Massenspektrum einer Mischung von CO, NO, O₂ und (H₂O)₂. (Das F.E.-Massenspektrum des O₂ wird weiter unten besprochen.) Da die Masse des NO auch bei starker Variation des Potentials der Emissionsspitze, der Elektrode B₁ und des Druckes immer exakt um eine Einheit zu niedrig lag, mußte geschlossen werden, daß die ursprünglich zugrunde gelegte Massenskala um eine Einheit zu niedrig lag. Dies bedeutet, daß die Ionen des Wassers nicht auf Masse 18, sondern auf Masse 19 erscheinen; in der F.E.-Ionenquelle werden also nicht H₂O⁺, sondern fast ausschließlich H₃O⁺-Ionen gebildet. Aus den Molekülen N₂, Ar, CO und CO₂ entstehen in der F.E.-Ionenquelle bei Anwesenheit von Wasserspuren und Feldstärken von etwa 1–2 V/Å überwiegend N₂H⁺, ArH⁺, COH⁺ und CO₂H⁺-Ionen. Der Mechanismus der Bildung von Hydridionen wird später besprochen.

Durch diese Verschiebung der Massenskala erscheint das NO auf der normalen Masse 30. Um die Hypothese von der Wasserstoffanlagerung an die oben bezeichnete Gruppe von Molekülionen experimentell zu beweisen und damit die Massenskala endgültig festzulegen, wurden Versuche mit Isotopengemischen durchgeführt.

Es wurde das F.E.-Massenspektrum einer Mischung von leichtem und schwerem Wasser untersucht. Wenn der intensive Peak im F.E.-Massenspektrum des leichten Wassers dem H₂O⁺-Ion zuzuordnen wäre, wie anfangs angenommen wurde, so müßten in einer Mischung von leichtem und schwerem Wasser 3 Peaks H₂O⁺, HDO⁺ und D₂O⁺ erscheinen.

Wenn bei der Feldionisation des H₂O jedoch infolge eines Sekundärprozesses überwiegend H₃O⁺-Ionen gebildet würden, so müßten im F.E.-Massenspektrum einer Mischung von H₂O und D₂O 4 Peaks, nämlich H₃O⁺, H₂DO⁺, HD₂O⁺ und D₂O⁺ erscheinen. Experimentell wurden 4 Peaks gefunden, wie Abb. 4 zeigt.

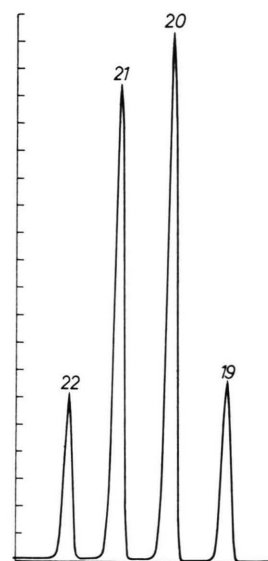


Abb. 4. F.E.-Massenspektrum einer Mischung von H₂O und D₂O.

Hieraus folgt, daß im F.E.-Massenspektrum des leichten Wassers praktisch ausschließlich H₃O⁺-Ionen (Masse 19) entstehen und daß die anfangs benutzte Massenskala um eine Einheit nach oben verschoben werden muß.

Eine wesentliche Frage ist die, warum aus dem NO-Molekül nicht wie im Falle der N₂, Ar-, CO-, CO₂- und H₂O-Moleküle in der F.E.-Ionenquelle

Hydridionen gebildet werden. Der Grund liegt in der besonderen Elektronenstruktur des NO; das NO-Molekül besitzt ein ungepaartes Elektron, während die anderen genannten Moleküle im Grundzustand nur gepaarte Elektronen besitzen. Durch die Ionisation wird das ungepaarte Elektron vom NO-Molekül entfernt; das Molekülion weist keine freie Valenz auf und seine Tendenz, ein Wasserstoffatom anzulagern ist wesentlich geringer als z. B. die des Argons, das nach der Ionisierung eine freie Valenz und somit eine Halogen-ähnliche Reaktivität aufweist.

Wenn die dargelegte Erklärung für das Verhalten des NO-Moleküls richtig ist, dann müssen die gleichen Überlegungen auch für andere Moleküle mit ungepaarten Elektronen gelten. Daher wurde eine Reihe weiterer derartiger Moleküle untersucht.

Im F.E.-Massenspektrum des ClO_2 findet man überwiegend ClO_2^+ -Ionen neben einer kleineren Konzentration von ClO_2H^+ -Ionen. Durch einen Sekundärprozeß in der F.E.-Ionenquelle entstehen aus dem ClO_2 ClO-Moleküle, welche ebenfalls ein ungepaartes Elektron besitzen. Im F.E.-Massenspektrum findet man ausschließlich ClO^+ -Ionen und keine ClOH^+ -Ionen. Im F.E.-Massenspektrum des Sauerstoffs findet man überwiegend O_2^+ -Ionen und nur kleinere Mengen O_2H^+ -Ionen. Im NO_2 -F.E.-Massenspektrum ist die NO_2^+ -Ionenintensität wesentlich größer als die NO_2H^+ -Ionenintensität. Außerdem wurden NO_2H_2^+ -Ionen gefunden, die durch Anlagerung von Wasserstoffatomen an die in geringer Menge vorhandenen HNO_2^+ -Ionen entstehen.

Bei der Messung des F.E.-Massenspektrums des Schwefels traten Störungen auf, jedoch hat es den Anschein, daß die S_2^+ - und S_2H^+ -Ionen mit etwa gleicher Häufigkeit gebildet werden.

Alle untersuchten Moleküle mit ungepaarten Elektronen zeigen also ein ähnliches Verhalten: die Tendenz dieser Moleküle, durch Reaktion mit wasserstoffhaltigen Substanzen, insbesondere Wasser, Wasserstoffatome anzulagern, ist gering. Dagegen findet man im F.E.-Massenspektrum von Molekülen mit gepaarten Elektronen, wie H_2O , N_2 , CO , Ar und CO_2 , in Gegenwart von Wasser fast ausschließlich die Addukte von Ionen dieser Moleküle und Wasserstoffatomen.

Die Bildung von ArH^+ -Ionen ist zwar schon seit einiger Zeit bekannt und wurde z. B. von STEVENSON und SCHISLER⁷ und von PAHL und WEIMER⁸ nach-

gewiesen; auffällig ist jedoch, daß im Elektronenstoß-Massenspektrum einer Mischung von Argon und Wasserstoff das Verhältnis ArH^+/Ar^+ in der Größenordnung von 10^{-3} liegt, während es unter bestimmten Bedingungen im F.E.-Massenspektrum $\geq 10^3$ ist. Der Unterschied im Konzentrationsverhältnis ArH^+/Ar^+ um einen Faktor 10^6 zeigt, daß die physikalischen Bedingungen, die zur Hydridionenbildung führen, in der F.E.-Ionenquelle völlig verschieden von denen in der Elektronenstoß-Ionenquelle sind.

In letzterer wird ArH^+ in einer Argon-Wasser-Mischung durch die Gasphasenreaktion



gebildet. Wegen des niedrigen Druckes in der Ionenquelle ($\approx 10^{-3}$ mm Hg) ist die Wahrscheinlichkeit von Zweierstößen so gering, daß trotz der hohen Stoßausbeute der Reaktion die Konzentration der ArH^+ -Ionen nur etwa 10^{-3} der Ar^+ -Ionen beträgt. In der F.E.-Ionenquelle wird hingegen schon bei Anwesenheit von Wassersparten — wie noch gezeigt wird — eine kondensierte Wasserschicht auf der Emissionsspitze gebildet, so daß die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen einem Argonion und einem Wassermolekül um viele Zehnerpotenzen erhöht wird. Wenn der Wasseruntergrund in der Ionenquelle so weit herabgesetzt wird, daß sich keine kondensierte Wasserschicht auf der Emissionsspitze bilden kann, dann erscheint im F.E.-Massenspektrum statt des ArH^+ -Peaks der Ar^+ -Peak.

b) Molekül-Assoziation und Bildung kondensierter Schichten auf F.E.-Spitzen

Die F.E.-Ionenquelle eignet sich besonders gut zur massenspektrometrischen Untersuchung von Assoziationsprodukten, da bei der Feldionisierung keine Energie auf die Moleküle übertragen wird, welche zur Dissoziation der locker gebundenen Molekülkomplexe führen würde. Die Assoziation des Wassers wurde eingehend untersucht. Schon INGRAM und GOMER³ hatten festgestellt, daß im F.E.-Massenspektrum des Wassers die von ihnen als H_2O^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $(\text{H}_2\text{O})_3^+$ und $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ bezeichneten Ionen erscheinen. Sie hatten eine relative Häufigkeit von 0,47, 0,51, 0,02 und 0,003 gefunden. Auf Grund der im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Untersuchungen ergibt sich jedoch, daß nicht die oben

⁷ D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISLER, J. Chem. Phys. **23**, 1353 [1955]; **24**, 926 [1956].

⁸ M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. **12 a**, 926 [1957]; **13 a**, 745, 753 [1958].

bezeichneten Polymeren, sondern die Ionen H_3O^+ , $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ gebildet werden. Um den Entstehungsmechanismus für die Ionen der verschiedenen Wasserassoziate aufzuklären, wurden die F.E.-Massenspektren des Wassers bei verschiedenen Drucken und Spannungen gemessen.

Aus der Druckabhängigkeit der Massenspektren (Abb. 5) ergibt sich, daß die Wasserassoziate nicht

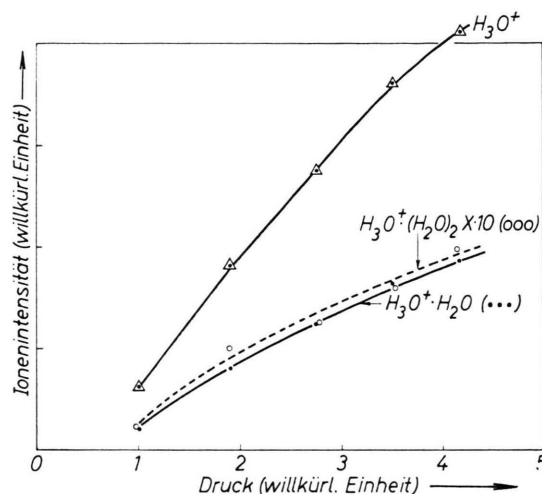


Abb. 5. Abhängigkeit der Ionenströme des Wassers vom Druck.

in der Gasphase gebildet werden können, da die Intensitäten der H_3O^+ , $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ - und $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionen fast proportional zum Druck ansteigen, während bei den zwei letzten Ionenarten die Intensität proportional zur 2. bzw. 3. Potenz des Druckes ansteigen müßte, wenn die Assoziate in der Gasphase gebildet würden. Außerdem kann man aus der bekannten Assoziationswärme und -Entropie das Assoziationsgleichgewicht berechnen und kommt bei den in der Ionenquelle herrschenden Drucken auf einen Assoziationsgrad in der Gasphase von der Größenordnung 10^{-6} , während man experimentell findet, daß über die Hälfte aller Wasserionen assoziiert ist. Aus diesen Gründen folgt, daß die Assoziation in einer flüssigkeitsähnlichen Schicht auf der Emissions-Spitze erfolgt.

Aus der Abhängigkeit der F.E.-Massenspektren von der Spannung zwischen der Spitze und der Beschleunigungselektrode B_1 ersieht man, daß bei hohen Spannungen der Anteil der Polymeren des Wassers wesentlich zurückgeht (Abb. 6 a und b). Das Verhältnis der Ionenströme $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$

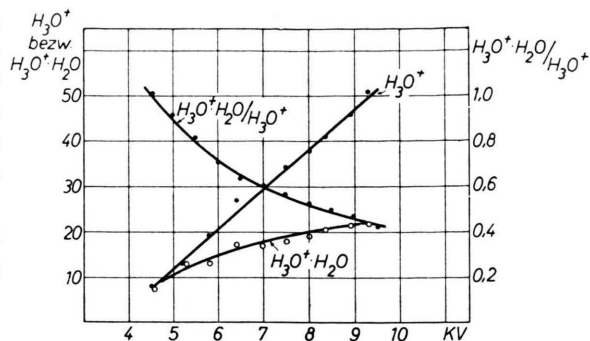


Abb. 6 a.

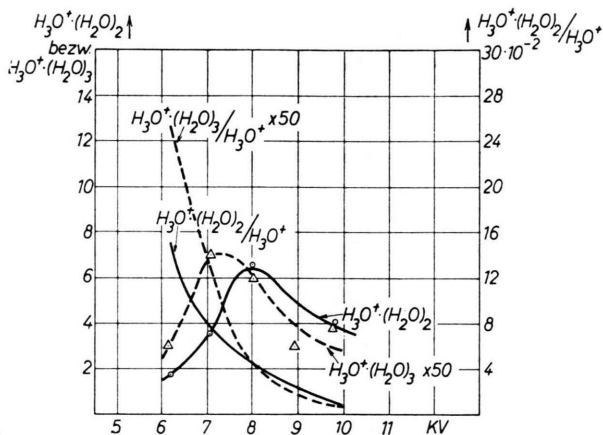


Abb. 6 b.

Abb. 6 a und b. Abhängigkeit der Ionenströme des Wassers von der Spannung zwischen der Emissionsspitze und der Elektrode B_1 .

bzw. $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 / \text{H}_3\text{O}^+$ bzw. $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 / \text{H}_3\text{O}^+$ ändert sich in dem gemessenen Spannungsbereich um den Faktor 2,3 bzw. 18,5 bzw. 30.

Der direkte Nachweis eines Assoziates von einem Proton und vier Wassermolekeln ist von Interesse im Zusammenhang mit einer Arbeit von WICKE, EIGEN und ACKERMANN⁹, aus der sich ergibt, daß die innere Hydrathülle des Protons in wäßriger Lösung aus einem Komplex besteht, der vier Wassermolekeln enthält. Es darf allerdings nicht übersehen werden, daß die Untersuchungen dieser Autoren sich auf wäßrige Lösungen ohne äußeres elektrisches Feld beziehen, während die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesenen Assoziate unter dem Einfluß eines starken elektrischen Feldes gebildet wurden. Eine Extrapolation der Verhältnisse der Ionenintensitäten zu sehr kleinen Feld-

⁹ E. WICKE, M. EIGEN u. TH. ACKERMANN, Z. physik. Chemie, N.F. 1, 340 [1954].

stärken ist auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials noch nicht sicher möglich, jedoch erkennt man, daß besonders der relative Anteil des Assoziates von vier H_2O -Molekülen und einem Proton bei Erniedrigung der Feldstärke noch stark ansteigt, was ganz im Sinne der Ansicht von WICKE, EIGEN und ACKERMANN auf eine bevorzugte Rolle der H_3O^+ -Ionen im feldfreien System hindeutet.

Ferner wird durch diese Untersuchung gezeigt, daß die Vierer-Assoziate des Wassers insofern eine besondere Rolle spielen, als höhere Assoziate im F.E.-Massenspektrum nicht gefunden wurden, obwohl noch eine 100-mal kleinere Konzentration als die der H_3O^+ -Ionen hätte nachgewiesen werden können. Infolge der Pyramidenstruktur des H_3O^+ -Ions ist der Komplex gleichfalls pyramidal, nahezu tetraedisch anzunehmen. An der Spitze der Pyramide befindet sich das H_3O^+ -Ion, an den 3 Basispunkten ist je ein H_2O -Molekül über eine Wasserstoffbrücke mit dem H_3O^+ -Ion verbunden. Da ohne Feld jeweils die OH...O-Gruppe zweier durch eine Wasserstoffbrücke verbundener Wassermoleküle eine Gerade bildet, stimmt die Richtung der Dipolmomente der verschiedenen Wassermoleküle des Komplexes nicht überein. Es erscheint daher verständlich, daß unter dem Einfluß eines starken elektrischen Feldes, das die Dipolmomente parallel zu richten sucht, der Aufbau des $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ -Komplexes gestört wird, so daß das Verhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3/\text{H}_3\text{O}^+$ mit wachsendem Felde sinken muß. Das gleiche gilt für das Verhältnis $\text{H}_3\text{O}^+\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2/\text{H}_3\text{O}^+$; jedoch ist der Konzentrationsabfall mit steigendem Feld um so kleiner, je kleiner die Zahl der an das H_3O^+ -Ion angelagerten H_2O -Moleküle ist. Der geschilderte Orientierungseffekt ist sicherlich nicht die einzige Ursache für den Abfall der relativen $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ -Konzentration mit steigendem Feld. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Die Dichteerhöhung des Wasserdampfes in der Nähe der Spitze infolge der hohen Polarisationsenergie wird durch folgende Beziehung wiedergegeben:

$$n/n_0 = e^{E_p/kT} \quad (1)$$

(n_0 = Dichte in großer Entfernung, n = Dichte in der Nähe der Spitze, E_p = Polarisationsenergie; $E_p = \mu F + \frac{1}{2} \alpha F^2$, α = Polarisierbarkeit, μ = Dipolmoment, F = Feldstärke), solange vorausgesetzt werden darf, daß das Gleichgewicht zwischen den verdampfenden und kondensierenden Teilchen durch die Feldionisierung nicht wesentlich gestört wird.

Beim Wasser, das ein Dipolmoment von $1,84 \cdot 10^{-18} \text{ dyn}^{1/2} \cdot \text{cm}^2$ und eine Polarisierbarkeit von $1,57 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ besitzt, ergibt sich bei einer Feldstärke von $1 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$ an der Spitzenoberfläche eine Dichte $n = n_0 \cdot 10^{7,35}$. Bei einem n_0 entsprechendem Druck p_0 von 10^{-4} Torr würde sich ein Druck von 3 Atm. an der Spitzenoberfläche ergeben, d. h. der Wasserdampf würde dort kondensieren. Bei einem Spitzenradius von 1000 Å und einer Entfernung von 200 Å vor der Spitzenoberfläche ist das Feld so weit abgesunken, daß die Dichte etwa der Sättigungsdichte des Wasserdampfes gleich ist. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht könnte also maximal 200 Å bei einer Feldstärke von 1 V/Å betragen. (Selbst bei einem Wasseruntergrund von nur $\sim 10^{-6}$ Torr in der Ionenquelle wird ein kondensierter Film auf der Spitze gebildet.)

Die wahre Schichtdicke ist aber wahrscheinlich wesentlich kleiner. Ein Grund dafür, daß für die Dicke der Flüssigkeitsschicht ein zu hoher Wert abgeschätzt wurde, liegt darin, daß die Benutzung des normalen Wertes der Sättigungsdichte des Wasserdampfes fragwürdig ist. Die Sättigungsdichten von Dämpfen ändern sich in sehr hohen elektrischen Feldern. Hierüber können zwar noch keine quantitativen Angaben gemacht werden, doch dürfte beim Wasser der Sättigungsdruck unter der Einwirkung des elektrischen Feldes in der Nähe der Spitze vom normalen Wert abweichen. Der abnorm hohe Siedepunkt des Wassers ist auf dessen Assoziationsstruktur zurückzuführen. Bei hohen Feldern vermindert sich besonders die Konzentration der höheren Assoziate, und das Verhalten des H_2O sollte sich daher dem des H_2S mit einem um etwa 10^3 -mal größeren Sättigungsdruck bei 25 °C nähern. Aber auch die Sättigungsdichte von nicht assoziierten Substanzen ändert sich infolge der durch das hohe Feld induzierten Polarisation.

Man muß es andererseits für fraglich halten, ob sich unter den physikalischen Bedingungen in der Nähe der Spitze überhaupt eine flüssige Phase mit scharfer Phasengrenzfläche im Sinne der Phasenlehre bilden kann. Möglicherweise ändert sich die Dichte entsprechend Gl. (1) kontinuierlich, bis auf der Spitzenoberfläche ein flüssigkeitsähnlicher Zustand dichter Packung erreicht ist. Diese Betrachtung gilt jedoch nur ohne Berücksichtigung der Ionisierung der Moleküle; wird diese mit berücksichtigt, so kann sich eine scharfe Begrenzung der flüssigkeitsähnlichen

Schicht ergeben, da die Ionisierungszone ebenfalls scharf begrenzt ist, wie noch gezeigt wird.

Die Experimente sprechen für eine sehr geringe Dicke der flüssigkeitsähnlichen Schicht. Aus dem Anteil der Peak-Unschärfe, der durch die Energie-Inhomogenität der Ionen bedingt ist, kann man schließen, daß die mittlere Ausdehnung der Ionisierungszone wenige Å beträgt. Die folgenden Argumente sprechen ebenfalls gegen eine Stärke der „Flüssigkeits“-Schicht von mehreren 100 Å. Wenn die kondensierte Schicht etwa 200 Å stark wäre und die Ionisation im Innern dieser Schicht erfolgte, so würde durch Stöße der Ionen mit benachbarten Teilchen eine starke Energie-Inhomogenität verursacht werden, was aber nicht beobachtet wird. Wenn aber die Ionisation nicht im Innern, sondern nur an der Oberfläche einer etwa 200 Å dicken Flüssigkeitsschicht erfolgen würde, so würde bei der starken Zunahme der Schichtdicke durch eine Erhöhung der Feldstärke [entsprechend Gl. (1)] das Potential am Entstehungsort der Ionen und damit ihre Lage im Massenspektrum sehr verändert werden. Auch dies wurde jedoch nicht beobachtet.

Durch Gl. (1) kann also zwar die Verdichtung des Dampfes in der Nähe der Spitze verständlich gemacht, aber nicht die Dicke der flüssigkeitsähnlichen Schicht berechnet werden.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse soll eine Erklärung für die Bildung der höheren Ionenassoziate in der F.E.-Ionenquelle vorgeschlagen und unter Zugrundelegung dieses Bildungsmechanismus die Dicke der kondensierten Schicht erneut berechnet werden.

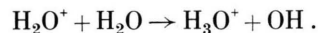
Innerhalb eines gewissen Abstandes d_{\min} von der Spitzenoberfläche können bekanntlich keine Ionen durch Feldemission gebildet werden, da der Elektronengrundzustand der Moleküle unterhalb des FERMI-Niveaus des Metalls der Emissionsspitze liegt. Im Abstand d_{\min} wird das Elektronenniveau des Moleküls durch das Feld bis zum FERMI-Niveau des Metalls angehoben. Es gilt die Beziehung

$$d_{\min} \approx \frac{I - \Phi}{F} \quad (2)$$

(I = Ionisierungsenergie, Φ = Austrittsarbeit).

Mit $I_{\text{H}_2\text{O}} = 12,5 \text{ eV}$, $\Phi = 4,5 \text{ eV}$ und $F = 1 \text{ V/Å}$ bzw. 2 V/Å ergibt sich: $d_{\min} = 8 \text{ Å}$ bzw. 4 Å (entsprechend etwa 4 bzw. 2 Moleküldurchmessern). Durch die Dichteerhöhung des Dampfes nach Gl. (1) entsteht

zwischen der Spitzenoberfläche und d_{\min} eine flüssigkeitsähnliche Schicht von etwa 2–4 Moleküllagen. Oberhalb von d_{\min} ist nach Gl. (2) die Ionisation der Moleküle möglich; durch die Ionisation wird die Ausbildung einer zusammenhängenden Flüssigkeitsschicht oberhalb d_{\min} gestört. Die aus der Gasphase auf die kondensierte Schicht auftreffenden H_2O -Moleküle werden bei d_{\min} ionisiert und bilden durch Reaktion mit den H_2O -Molekülen der Flüssigkeit H_3O^+ -Ionen:



Die H_3O^+ -Ionen sind durch Wasserstoffbrücken mit weiteren H_2O -Molekülen der „Flüssigkeit“ verbunden. Der gesamte Molekülkomplex verläßt die kondensierte Schicht und wird in Richtung der negativen Gegenelektrode beschleunigt.

Die gleichzeitig mit den H_3O^+ -Ionen gebildeten OH-Radikale konnten nur in geringen Spuren nachgewiesen werden. (Intensitätsverhältnis $\text{OH}^+/\text{H}_3\text{O}^+ \approx 5 \cdot 10^{-5}$). Der Grund liegt darin, daß einerseits die Feld-Ionisierungswahrscheinlichkeit für das OH-Radikal zweifellos sehr viel kleiner als für das H_2O -Molekül ist und andererseits ein großer Teil der OH-Radikale rasch chemisch abreagiert.

Über die Methanolassoziation wurde vom Verfasser an anderer Stelle berichtet¹⁰. Den Formeln der dort angegebenen Methanol- und Wasserassoziate ist jeweils ein Wasserstoffatom hinzuzufügen wegen der inzwischen nachgewiesenen Anlagerung eines Wasserstoffatoms an ein Methanol- bzw. Methanolassoziat-Ion.

Die Assoziation des Methanols wird offensichtlich durch die Gegenwart von Wasser beträchtlich verstärkt. In einer Mischung von Methanol und Wasser im Verhältnis 1 : 1 beträgt das Verhältnis $(\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot \text{H}^+ : \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ etwa 1 : 1, während beim reinen Methanol der Anteil der $(\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot \text{H}^+$ -Ionen nur wenige Prozent der CH_3OH_2^+ -Ionen beträgt.

Die Gründe für die Verstärkung der Methanolassoziation durch den Wasserzusatz sind noch nicht bekannt. Ferner fehlt noch eine Deutung für die Erscheinung, daß der F.E.-Ionenstrom des Wassers bei nachträglichem Methanolzusatz um etwa zwei Zehnerpotenzen absinkt.

In Methanol-Wassermischungen wurden Assoziate des Methanols und Methanol-Wasser-Mischassoziate bis zum Tetrameren gefunden¹⁰.

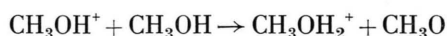
¹⁰ H. D. BECKEY, Naturwiss. 45, 259 [1958].

c) Chemisorptionsreaktionen

GOMER und INGRAM wiesen im F.E.-Massenspektrum des Methanols außer der Masse 32 die Masse 31 in starker Intensität nach. Sie deuteten den Befund so, daß durch die Chemisorption des Methanols an der Wolframspitze das CH_3O -Radikal gebildet und dieses im Felde ionisiert wird. Da das Radikal unmittelbar an der Spitzenoberfläche gebildet wird, ist der zugehörige Peak bei allen Feldstärken scharf, während der Peak des bei hohen Feldern schon weit vor der Spitze entstehenden Methanolions in den F.E.-Massenspektren von GOMER und INGRAM unscharf war.

In der vorliegenden Untersuchung wurde das Auftreten von zwei um eine Masseneinheit verschiedenen Peaks im Methanolspektrum bestätigt; es zeigte sich jedoch, daß bei Vorhandensein geringer Wasserspuren die beiden etwa gleich großen Haupt-Peaks den CH_3OH^+ - und CH_3OH_2^+ -Ionen zuzuordnen waren. Selbst bei sorgfältigster Trocknung des Methanols erschien der CH_3OH_2^+ -Peak noch mit einer Intensität von etwa 30% des CH_3OH^+ -Peaks, während der CH_3O^+ -Peak nur etwa 1% der Intensität des CH_3OH^+ -Peaks aufwies. (Die Angaben über die durch Chemisorption entstehenden Radikale in der vorläufigen Mitteilung¹⁰ über die ersten Ergebnisse dieser Arbeit sind infolge der inzwischen gefundenen Verschiebung der Massenskala überholt.)

Die CH_3OH_2^+ -Ionen entstehen auf Grund der Reaktion:



an der Oberfläche der an der Spitze befindlichen, kondensierten Methanolschicht. Infolge der scharfen Begrenzung der kondensierten Methanolschicht ist der CH_3OH_2^+ -Peak im F.E.-Massenspektrum scharf.

Der Unterschied in dem von GOMER und INGRAM und dem in dieser Arbeit berichteten Massenspektrum des Methanols hat wahrscheinlich folgende Ursache. GOMER und INGRAM untersuchten das Methanolspektrum bei so niedrigem Druck und so geringer Feldstärke, daß sich vermutlich keine multimolekulare Methanolschicht auf der Spitze bilden konnte. Unter diesen Bedingungen ist die CH_3O -Radikal-

bildung stark begünstigt, die CH_3OH_2^+ -Bildung jedoch zu vernachlässigen. Bei unseren Versuchen waren Druck und Feldstärke jedoch hoch genug, um eine kondensierte Methanolschicht auf der Spitze entstehen zu lassen, wodurch die CH_3OH_2^+ -Bildung begünstigt, die CH_3O^+ -Bildung jedoch herabgesetzt wird.

Es ergibt sich also, daß der Nachweis von Radikalen, die bei Chemisorptionsreaktionen entstehen, möglich ist, wenn der Druck in der Ionenquelle so niedrig ist, daß sich keine kondensierte Schicht auf der Spitze bilden kann.

d) Photochemische Reaktionen

Bei der Untersuchung photochemischer Reaktionen ist es oft schwierig, die Primärprodukte direkt nachzuweisen, da es sich meist um sehr kurzlebige Radikale handelt.

Grundsätzlich eignet sich ein Massenspektrometer konventioneller Bauart zum Nachweis derartiger kurzlebiger Reaktionsprodukte, jedoch ist deren Konzentration wegen des geringen Absorptionsquerschnittes für UV-Licht bei Drucken von etwa 10^{-3} Torr in der Ionenquelle äußerst gering. Bei Verwendung von Elektronenstoß-Ionenquellen zum Nachweis kleinster Konzentrationen von Photoradikalen treten die in der Einleitung beschriebenen Schwierigkeiten auf. Die F.E.-Ionenquelle besitzt demgegenüber den Vorteil, daß die Ionen der Photoradikale nicht von Molekül-Bruchstückionen gleicher Masse überlagert werden, so daß die Photoradikale trotz ihrer kleinen Konzentration wegen der großen Empfindlichkeit eines Massenspektrometers, das einen Sekundärelektronenvervielfacher als Auffänger besitzt, nachgewiesen werden können.

Dieses Nachweisverfahren für Photoradikale wurde bei der photochemischen Zersetzung des Acetons durch Licht der Wellenlänge 2537 Å mit Erfolg angewandt¹¹.

Herrn Professor Dr. W. GROTH möchte ich für die Förderung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

¹¹ H.D.BECKEY u. W.GROTH, Z. Physik. Chem., N.F., im Druck.