

Abb. 2.

Eine starke Abweichung vom theoretischen Verlauf erhält man, wenn man den Diffusionsverlauf über mehrere Stunden aufnimmt. In Abb. 2 sind ausgezogen die theoretischen Kurven (nach obiger Gleichung) und gestrichelt die gemessenen Kurven für zwei verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Schichtdicke betrug 150 Å. Die aus den gemessenen Kurven ermittelten Diffusionskoeffizienten weichen zunehmend bis ca. 2 Zehnerpotenzen nach 8 Stunden Temperungsdauer von den normalen Werten ab. Worauf dieser Effekt beruht, konnte nicht geklärt werden. Aus den für kleine Zeiten erhaltenen Ergebnissen wird jedoch geschlossen, daß sich in der Aufdampfschicht eine Cu-Ni-Legierung durch Diffusion bildet.

## Über die Struktur der im Hochfrequenzfunken entstehenden vielatomigen Kohlenstoffmoleküle

Von E. DÖRNENBURG, H. HINTENBERGER und J. FRANZEN

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforsch. 16 a, 532–534 [1961]; eingegangen am 29. März 1961)

I. In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> haben wir über vielatomige Kohlenstoffionen berichtet, die im Massenspektrum des im Funken verdampften und ionisierten Graphits auftreten. Die periodische Häufigkeitsverteilung der Ionen (Abb. 1) versuchten wir durch die Annahme zu deuten, daß das Graphitgitter in aneinandergeordnete Ringsysteme ohne Seitenketten zerstäubt werde. Diese Annahme erklärte zwar die beobachtete Vierer-Periodizität bei Molekülen mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen, nicht aber die Zweier-Periodizität, die für Molekülonen mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen beobachtet wird. Eine viel befriedigendere Deutung läßt

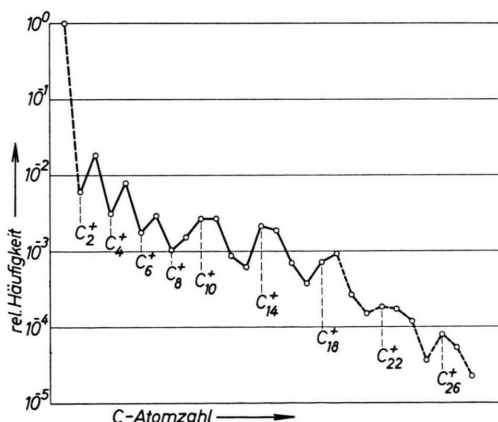


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung der einfachgeladenen  $C_n^+$ -Ionen als Funktion der Kohlenstoffatomzahl im Massenspektrum des im Hochfrequenzfunken ionisierten Graphits.

nunmehr eine in der Zwischenzeit erschienene theoretische Arbeit von PITZER und CLEMENTI<sup>2</sup> zu.

II. Frühere Experimente von CHUPKA, INGRAM und Mitarbeitern<sup>3</sup> zeigten, daß Graphit, der auf Temperaturen von 2000 bis 3000 °K gebracht wird, in großem Maß molekular verdampft. Im Dampf, der bei diesen Temperaturen mit der festen Graphitoberfläche im Gleichgewicht steht, konnten Kohlenstoffmoleküle mit maximal 5 Atomen nachgewiesen werden. Die Analyse der molekularen Zusammensetzung dieses Dampfes ergab, daß Kohlenstoffmoleküle mit ungerader Atomzahl häufiger sind als solche mit den jeweils benachbarten geraden Atomzahlen.

III. PITZER und CLEMENTI<sup>2</sup> diskutierten die Elektronen-anordnung neutraler Kohlenstoffmoleküle und schlossen, daß Kohlenstoff nur dann in beträchtlichem Maß molekular sublimieren kann, wenn dabei kettenförmige Moleküle mit einer Elektronenstruktur gebildet werden, die der des OCO und  $OC_3O$  ähnlich ist. Solche gestreckten Kettenmoleküle sind durch axialsymmetrische  $\pi$ -Elektronenwolken bevorzugt stabilisiert, wenn gerade eine Gruppe miteinander entarteter  $\pi$ -Zustände durch Elektronen voll besetzt ist. Von den  $4n$  Valenzelektronen eines gestreckten  $C_n$ -Moleküls werden  $2n-2$  Elektronen in  $\pi$ -Zuständen aufgenommen. Ein  $\pi$ -Zustand kann maximal mit 4 Elektronen besetzt werden. Wenn  $2n-2=4r$  ( $r$  ganzzahlig) ist, sind gerade im Grundzustand alle entarteten Zustände der  $\pi$ -Niveaus, in denen sich Elektronen befinden, voll aufgefüllt. Das ist dann der Fall, wenn  $n=2r+1$ ,  $n$  also ungerade ist.

Außerdem ziehen PITZER und CLEMENTI die Bildung ringförmiger Kohlenstoffmoleküle in Erwägung, die man aus diesen Ketten durch Zusammenschluß der nur einseitig gebundenen Endatome aufbauen könnte. Dieser Ringschluß würde bei Molekülen mit weniger als 10 Atomen zu so hohen Ringspannungen führen — wie aus der Biegekonstanten des  $OC_3O$ -Moleküls folgt —, daß sie im Dampf kaum zu erwarten sind. Bei Molekülen mit 10 und mehr Atomen wird dagegen die Ringbildung energetisch günstiger, und zwar sollten von

<sup>1</sup> E. DÖRNENBURG u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 14 a, 765 [1959].

<sup>2</sup> K. S. PITZER u. E. CLEMENTI, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4477 [1959].

<sup>3</sup> W. A. CHUPKA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. 21, 371 1313 [1953]; 22, 1472 [1954]; J. Phys. Chem. 59, 100 [1955]. — J. DROWART, R. P. BURNS, G. DE MARIA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. 31, 1131 [1959].



diesen dann gerade solche mit abgeschlossenen  $\pi$ -Elektronenschalen besonders stabil sein. Nach PITZER und CLEMENTI verteilen sich die  $4n$  Valenzelektronen eines ringförmigen Kohlenstoffmoleküls je zur Hälfte auf  $\sigma$ - und auf  $\pi$ -Zustände. Von den  $2n$   $\pi$ -Elektronen können in dem untersten  $\pi$ -Zustand 4, in allen höheren  $\pi$ -Zuständen maximal 8 untergebracht werden. Ein Grundzustand mit vollbesetzten  $\pi$ -Niveaus existiert dann, wenn für ein ringförmiges  $C_n$ -Molekül  $2n = 4 + 8r$  ( $r$  ganzzahlig) ist,  $n$  also die Werte 6, 10, 14, 18 usw. annimmt.

Aus den berechneten Bindungsenergien und den spektroskopischen Daten ähnlicher Moleküle ermitteln die Autoren die Partialdrücke der verschiedenen Molekülsorten und kommen zu dem Schluß, daß auch für höhere Atomzahlen kettenförmige Moleküle weit stärker als ringförmige im Dampf zu erwarten sind. Während qualitativ die bevorzugte Bildung ungeradzahlgiger Komplexe bereits durch die älteren Versuche<sup>3</sup> bestätigt wird, zeigen jedoch schon dieselben Experimente, daß die PITZERSchen Rechnungen zur Überschätzung der Häufigkeit von Kettenmolekülen hoher Atomzahlen führen. Eine Bestätigung der PITZERSchen Theorie findet sich auch in dem Intensitätswechsel thermisch gebildeter negativer Kohlenstoffionen, den HONIG<sup>4</sup> bei seinen Untersuchungen bis zu  $C_8^-$  fand.

IV. Die Häufigkeitsverteilung der von uns im Hochfrequenzfunken beobachteten einfachgeladenen Kohlenstoffmolekülonen (Abb. 1) entspricht bis zu Molekülen mit 9 Atomen qualitativ der nach PITZER und CLEMENTI für neutrale Kettenmoleküle zu erwartenden. Für noch schwerere Ionen treten Maxima bei 10-, 14-, 18-, 22- und 26-atomigen Molekülonen auf. Ihre Massenzahlen fallen mit denen zusammen, die PITZER und CLEMENTI für die stabilsten neutralen Ringmoleküle fordern. Das zeigt, daß offenbar im Kohlenstoffdampf Moleküle mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen die von PITZER und CLEMENTI angenommene Form stäbchenförmiger Kettenmoleküle aufweisen, für Moleküle mit 10 und mehr Kohlenstoffatomen, die von diesen Autoren angenommenen monozyklischen Ringmoleküle bilden. Bei dieser Deutung ist allerdings zu bedenken, daß die Häufigkeitsverteilung der im Massenspektrum beobachteten Ionen nicht ohne weiteres mit der Häufigkeitsverteilung des Dampfes, aus dem die Ionen erzeugt werden, identisch sein muß. Wie im folgenden gezeigt wird, gibt es aber eine Reihe von Tatsachen, die für eine solche Übereinstimmung bei den einfachgeladenen Ionen sprechen.

V. Bei den älteren massenspektrometrischen Untersuchungen des Kohlenstoffdampfes wurde, um die Häufigkeitsverteilung durch den Ionisierungsprozeß möglichst wenig zu beeinflussen, mit sehr langsamen Elektronen in der Ionenquelle gearbeitet. Die dabei beobachtete Häufigkeitsverteilung der einfachgeladenen Ionen im Massenspektrum stimmt für alle nach dieser

Methode bisher beobachteten  $C_n^+$ -Ionen ( $n \leq 5$ ) qualitativ sowohl mit den von uns im Hochfrequenzfunken beobachteten Häufigkeiten der  $C_n^+$ -Ionen als auch mit den von PITZER und CLEMENTI für die neutralen  $C_n$ -Moleküle im Kohlenstoffdampf geforderten Häufigkeiten überein.

Nach den Vorstellungen von PITZER und CLEMENTI ist das auch zu erwarten; da die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen mit den  $\sigma$ -Elektronen gering ist, wird die Ablösung eines  $\pi$ -Elektrons die Bindung des Komplexes nicht stark beeinträchtigen. Die Molekülonen sind in wenigen Mikrosekunden, der Flugzeit des Ions durch den Massenspektrographen, noch nicht dissoziiert.

Diese Stabilität der ursprünglichen Atomanordnung gegen Dissoziation findet man auch in den Massenspektren der aromatischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen wieder. Auch hier tritt das undissoziierte Molekülion stets mit großer Häufigkeit im Massenspektrum auf und zeigt so im Experiment, daß die Abtrennung eines  $\pi$ -Elektrons nur selten mit einer Dissoziation verbunden ist<sup>5</sup>.

VI. Außer der Molekulargewichtsverteilung der neutralen Partikel im Dampf wird aber auch die Stabilität der Ionenstrukturen im Massenspektrum seinen Ausdruck finden. Viel stärker als bei den einfachgeladenen ist das bei den doppelgeladenen Ionen der Fall. Man wird mehr Ionen mit vollbesetzten  $\pi$ -Elektronenzuständen vermuten als Ionen, die keine vollbesetzten Niveaus aufweisen. Weil die entarteten  $\pi$ -Zustände jeweils mit 2, 4 oder 8 Elektronen zu besetzen sind, bis sie aufgefüllt erscheinen, und weil neutrale Kohlenstoffmoleküle notwendig eine gerade Anzahl von Elektronen in den  $\pi$ -Zuständen haben, sind vollbesetzte Zustände bei doppelionisierten, nicht dagegen bei den einfach ionisierten Molekülen möglich. Daher wird sich im Massenspektrum der einfachgeladenen Ionen die ursprünglich vorliegende Häufigkeitsverteilung der neutralen Moleküle des Dampfes im wesentlichen widerspiegeln. Bei den doppelgeladenen Ionen  $C_n^{++}$  der Kettenmoleküle bedeutet das dagegen, daß  $C_2^{++}$ ,  $C_4^{++}$ ,  $C_6^{++}$  und  $C_8^{++}$ -Ionen den  $C_3^+$ ,  $C_5^+$ ,  $C_7^+$  und  $C_9^+$ -Ionen gegenüber bevorzugt zu erwarten sind. Von den ringförmigen Molekülen sollten  $C_{11}^+$ ,  $C_{15}^+$ ,  $C_{19}^+$  usw. Ionen stärker als  $C_{10}^+$ ,  $C_{14}^+$ ,  $C_{18}^+$  usw. Ionen erscheinen, wenn die entsprechenden einfachgeladenen gleich häufig wären. Denn von den  $4n - 2$  Valenzelektronen eines ringförmigen  $C_n^+$ -Ions befinden sich  $2n$  Elektronen in  $\sigma$ -Zuständen. Die restlichen  $2n - 2$  Elektronen füllen die  $\pi$ -Zustände auf. Wenn  $2n - 2 = 4 + 8r$  ( $r$  ganzzahlig) gilt, die Atomzahl  $n = 3 + 4r$ , also 7, 11, 15, 19 usw. beträgt, dann ist die  $\pi$ -Elektronenschale aufgefüllt. Solche Ionen sollten mit besonderer Häufigkeit auftreten. Ganz entsprechende Verhältnisse findet man bei den Tropylionen  $C_7H_7^+$ , die durch ihre Stabilität eine Vorzugsstellung in den Massenspektren der Aromate einnehmen<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> R. E. HONIG, J. Chem. Phys. **22**, 126 [1954].

<sup>5</sup> Catalogue of Mass Spectral Data, API. Proj. 44; H. M. ROSENSTOCK, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Technical Report No. II, Univ. of Utah 1952.

<sup>6</sup> P. N. RYLANDER, S. MEYERSON u. H. M. GRUBB, J. Amer.

Chem. Soc. **79**, 842 [1957]. — S. MEYERSON u. P. N. RYLANDER, J. Chem. Phys. **27**, 901 [1957]. — Catalogue of Mass Spectral Data, API, Proj. 44. — W. V. DOERING u. L. H. KNOX, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3203 [1954]. — E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43**, 752 [1937].

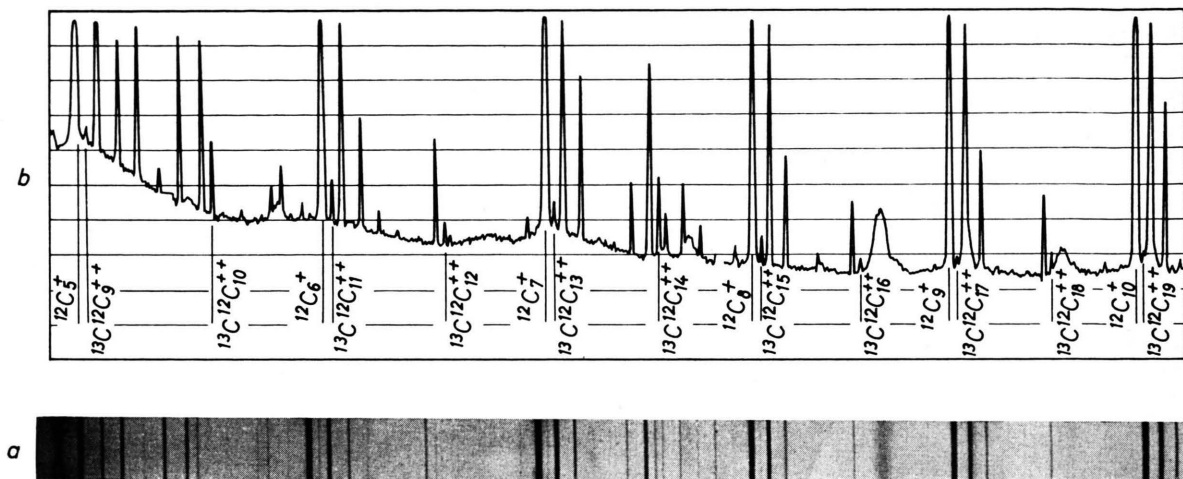


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Massenspektrum des im Hochfrequenzfunken verdampften und ionisierten Graphits, in dem die Linien doppelgeladener Ionen zu sehen sind. a) Spektrum, b) Registrierkurve.

Bei der Beobachtung doppelgeladener Ionen im Massenspektrum treten Schwierigkeiten auf, weil sich bei geraden Atomzahlen die Linien von doppelgeladenen Ionen mit den Linien von einfachgeladenen Ionen häufig überdecken. Die Häufigkeiten der doppelgeladenen Teilchen lassen sich dann nur mit Hilfe solcher Moleküle  $C_n$  vergleichen, die gerade ein  $^{13}\text{C}$ -Isotop neben  $(n-1)$   $^{12}\text{C}$ -Isotopen im Molekül besitzen, weil die  $^{12}\text{C}_{n-2k}^{++}$ -Ionen an der gleichen Stelle eine Linie erzeugen, die bereits von wesentlich häufiger gebildeten  $^{12}\text{C}_{n-k}^+$ -Ionen belegt ist. Bisher sind die Intensitätsvergleiche doppelgeladener Ionen nur im Bereich zwischen  $n=10$  und  $n=19$  gelungen (s. Abb. 2 a und b). Dort aber sind die  $\text{C}_{11}^{++}$ -Ionen stärker als die  $\text{C}_{10}^{++}$ -Ionen, die  $\text{C}_{15}^{++}$ -Ionen stärker als die  $\text{C}_{14}^{++}$ -Ionen und die  $\text{C}_{19}^{++}$ -Ionen häufiger als die  $\text{C}_{18}^{++}$ -Ionen vertreten, obgleich die  $\text{C}_{10}^+$ -Ionen etwa ebenso häufig wie die  $\text{C}_{11}^+$ -Ionen, die  $\text{C}_{14}^+$  bzw.  $\text{C}_{18}^+$ -Ionen häufiger als die  $\text{C}_{15}^+$  bzw.  $\text{C}_{19}^+$ -Ionen sind. Das ist genau das Verhalten, das man bei ringförmigen Ionen erwarten sollte. Der Einfluß der abgeschlossenen  $\pi$ -Elektronenhüllen in den doppelgeladenen Ionen geringer Atomzahl ließ sich bisher nicht kontrollieren, weil die starken Intensitäten der Linien der  $^{12}\text{C}_1^+$ ,  $^{12}\text{C}_2^+$ ,  $^{12}\text{C}_3^+$  und  $^{12}\text{C}_4^+$ -Partikel einen Intensitätsvergleich an Hand der  $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^{++}$ ,  $^{12}\text{C}_3^{13}\text{C}^{++}$  usw. Teil-

chen nicht zuließen; die breit überstrahlten Linien der einfachgeladenen Ionen verhinderten dies bisher.

VII. Zusammenfassend kann man sagen: Das Massenspektrum des im Funken verdampften und ionisierten Graphits entspricht dem Spektrum, das bei der Ionisation von Kohlenstoffdampf durch Elektronen zu erwarten ist, wenn dieser aus Molekülen besteht, die bis neunatomig vorwiegend gestreckte Ketten der von PITZER und CLEMENTI untersuchten Elektronenkonfiguration und zehn- und mehratomig monozyklische Ringe der ebenfalls von diesen Autoren diskutierten Struktur sind.

Diese Deutung auf Grund der theoretisch geforderten Molekülmodelle hat gegenüber unserer früheren Interpretation den Vorzug, daß das Fehlen einer hervortretenden  $\text{C}_6^+$ -Linie, die einem einzelnen Ring des Graphitgitters entsprechen würde, sich zwanglos klärt, der Intensitätswechsel von einfachgeladenen Ionen mit weniger als 10 Atomen sich selbständig und in qualitativer Übereinstimmung mit Experimenten an ionisiertem Gleichgewichtsdampf ergibt, und daß sich auch die etwas willkürliche Bedingung kettenförmig aneinandergereihter Sechseringe erübrigt, die allein die bis zu hohen Atomzahlen sich fortsetzende Viererperiode ergeben würde. Darüber hinaus fügt sich die Häufigkeitsverteilung doppelgeladener vielatomiger Ionen gut in dieses Bild ein.