

Abb. 4. Terme des C-Atoms nach Tab. 8, Boys¹¹ und dem Experiment.

¹¹ S. F. Boys, Proc. Roy. Soc., Lond. **217 A**, 235 [1953].

¹² Konfigurationswechselwirkung der $(1\ s)^2 (2\ s)^2 (2\ p)^2$.

der nur grob qualitativ mit dem Experiment übereinstimmt und daß der 5S -Term zwischen dem 1S - und dem 1D -Term statt über beiden liegt. Eine Verbesserung dieser theoretischen Ergebnisse ist nur durch wesentlich ausführlichere Rechnungen möglich, in denen mindestens noch alle Zustände mit einem Elektron in der M-Schale und ihre Konfigurationswechselwirkung mit den Funktionen nach Ansatz III zu berücksichtigen wären¹². Damit würde man aber zu Zustandsfunktionen gelangen, die für Molekülberechnungen zu unhandlich sind. Dasselbe gilt für die an sich viel besseren Zustandsfunktionen von Boys¹¹, dessen Termwerte im mittleren Drittel von Abb. 4 eingetragen sind.

Terme nur mit den $(1\ s)^2 (2\ p)^4$ -Termen führt schon zur richtigen Reihenfolge $^5S, ^1S, ^1D, ^3P$.

Ionen-Molekülreaktionen in Paraffinen, Olefinen und Azetylen

Von R. FUCHS *

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
(Z. Naturforsch. **16 a**, 1026—1037 [1961]; eingegangen am 15. Juni 1961)

Bei den Kohlenwasserstoffen CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6 , $1\text{-C}_4\text{H}_8$, $iso\text{-C}_4\text{H}_8$, $trans\text{-C}_4\text{H}_8$ und C_2H_2 wurden die im Ionisierungsräum eines Massenspektrometers durch Ionen-Molekülreaktionen gebildeten Sekundärionen untersucht. Die Bildungsreaktionen wurden, soweit als möglich, mit Hilfe von Auftrittspotential-Messungen ermittelt und ihre Wirkungsquerschnitte bestimmt. Bei Propen und den Butenen läßt ein Vergleich der Häufigkeiten der durch Reaktionen von Molekülien gebildeten Sekundärionen mit primären Massenspektren von Verbindungen der Zusammensetzung C_6H_{12} bzw. C_8H_{16} Schlüsse auf die Strukturen der bei den Reaktionen gebildeten Übergangskomplexe zu. Bei den Paraffinen geht die gesamte Sekundärionenbildung mit zunehmendem Molekulargewicht stark zurück. Sie lag bei den Butanen unterhalb der Nachweisgrenze. Eine Zunahme ist dagegen in der Reihe C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 festzustellen. Dies deutet darauf hin, daß außer der Polarisierbarkeit auch die Struktur der Moleküle die Reaktionsquerschnitte wesentlich beeinflußt.

Ionen-Molekülreaktionen in der Gasphase, die sich in Massenspektrometerionenquellen schon bei mäßig erhöhtem Gasdruck durch das Auftreten von Sekundärionen bemerkbar machen, haben, nicht zuletzt auch im Hinblick auf die Rolle, die sie bei den primären Vorgängen strahlenchemischer Prozesse spielen, in der vergangenen Zeit vermehrtes Interesse gefunden: Grundsätzliche Fragen des Reaktions-

mechanismus wurden besonders von STEVENSON und Mitarbeitern¹⁻³ an Reaktionen einfacher Moleküle sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Messungen an verschiedenen Kohlenwasserstoffen wurden von FIELD, FRANKLIN und LAMPE^{4, 5} sowie von HAMILL und Mitarbeitern^{6, 7} ausgeführt. Dabei wird jedoch nur bei einigen Gasen ein vollständiger Überblick über die Sekundärionenbildung gegeben.

* Braunschweig.

¹ D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, a) J. Chem. Phys. **23**, 1353 [1955]. b) J. Chem. Phys. **29**, 282 [1958].

² D. O. SCHISSLER u. D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. **24**, 926 [1956].

³ G. GIOUMOUSIS u. D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. **29**, 294 [1958].

⁴ F. H. FIELD, J. L. FRANKLIN u. F. W. LAMPE, a) J. Amer.

Chem. Soc. **79**, 2419 [1957]; b) J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2665 [1957].

⁵ F. H. FIELD u. F. W. LAMPE, J. Amer. Chem. Soc. a) **80**, 5583 [1958]; b) **80**, 5587 [1958]; c) **81**, 3242 [1959].

⁶ R. BARKER, W. H. HAMILL u. R. R. WILLIAMS jr., J. Phys. Chem. **63**, 825 [1959].

⁷ R. F. POTTSIE, R. BARKER u. W. H. HAMILL, Rad. Res. **10**, 664 [1959].



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 digitized 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.

ben^{4, 6, 7}, während sonst hauptsächlich über bestimmte Reaktionstypen^{5, 8} oder über einzelne Reaktionen² berichtet wurde.

Ausgangspunkt der hier mitgeteilten Untersuchungen war der Gedanke, daß solche Sekundärionen bei massenspektrometrischen Reinheitsprüfungen von Kohlenwasserstoffen nicht vorhandene Verunreinigungen besonders dann vortäuschen können, wenn sie bei Massenzahlen oberhalb des primären Moleküls auftreten. Es sollten daher bei einer Reihe von leichten Kohlenwasserstoffen die Sekundärionen möglichst vollständig erfaßt und ihre relativen Intensitäten (Sekundärspektrum) beschrieben werden. Ferner sollte die Abhängigkeit der Sekundärionenbildung von den Struktureigenschaften der Moleküle als neutrale Reaktionspartner untersucht werden. Darüber hinaus war es in vielen Fällen möglich, Bildungsreaktion und Wirkungsquerschnitt auch für das einzelne Sekundärion zu ermitteln.

1. Apparatur und Hilfsmittel

Für die Messungen stand ein Massenspektrometer der Metropolitan-Vickers Electrical Co. Manchester vom Typ MS 2 zur Verfügung. Über Einzelheiten dieses Gerätes und über die bei den Untersuchungen gewählten Einstellungen wurde bereits an anderer Stelle⁹ ausführlich berichtet. Lediglich die wichtigsten Daten der Ionenquelle seien hier nochmals kurz mitgeteilt: Länge des Ionisierungsraumes 19 mm, Abstand der Ionisierungsebene vom Ziehspalt bzw. der Druckelektrode 1 mm bzw. 2 mm. Als Druckeinheit diente wieder die dem Gerät eigene „Normaldosis“. Ihr entspricht im Vorratsgefäß ein Druck von etwa 0,15 Torr und in der Ionenquelle eine Teilchendichte von

$$\bar{N} \approx 1,6 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3.$$

Dieser Wert ergibt sich als Mittel aus Messungen an Ne, A, Kr und N₂. Eine Abschätzung zeigt, daß er um weniger als einen Faktor 2 unsicher ist.

Substanzen: Die verwendeten Paraffine vom Methan bis zu den Butanen und die Olefine bis zu den Butenen waren *Research Grade*-Substanzen der Phillips Petrol. Co. Sie wurden ohne weitere Reinigung benutzt, da die angegebenen Verunreinigungen die Messungen nicht störten. Das Azetylen wurde einer Stahlflasche, in der es in Azeton gelöst war, entnommen. Die beim Abfüllen mitgerissenen Azetondämpfe konnten durch ein mit Quarzpulver gefülltes und durch Trockeneis gekühltes U-Rohr bis auf einen geringen Rest von ca. 0,1% zurückgehalten werden.

⁸ V. L. TAL'ROZE u. A. K. LYUBIMOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **86**, 909 [1952].

⁹ R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforschg. **15a**, 108 [1960].

¹⁰ R. TAUBERT, Z. anal. Chem. **164**, 164 [1958].

2. Durchführung der Messungen und Auswertung

Die Druckabhängigkeit der Spektren

Die sekundären Ionenströme steigen im Gegensatz zu denen der Primärionen quadratisch mit dem Druck an. Infolge ihrer im allgemeinen recht geringen Intensität sind sie bis auf Ausnahmen nur in dem Massenbereich nachzuweisen, der nicht durch das Primärspektrum belegt ist. Es wurde deshalb das Spektrum eines jeden Gases bei verschiedenen Drucken bis zur doppelten Massenzahl des Moleküls aufgenommen. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurde nach je 3 bis 4 Meßreihen eine der vorhergehenden wiederholt. Die bei diesen Anschlußmessungen gefundenen Relativintensitäten stimmten im allgemeinen mit denen der anderen Messungen bis auf etwa $\pm 5\%$ überein.

Die maximalen Drucke bei den Messungen lagen zwischen 20 und 25 Dosiseinheiten. Abweichungen der Primärionenströme von der Druckproportionalität waren bei 20 Dosiseinheiten in den meisten Fällen noch gering und machten nur bei den Butenen etwa 20% aus. Als Beispiel zeigt Abb. 1 die Druckabhängigkeit der Intensität je eines Primärions von Äthan und 1-Buten bei einer Ziehspannung von 6 V.

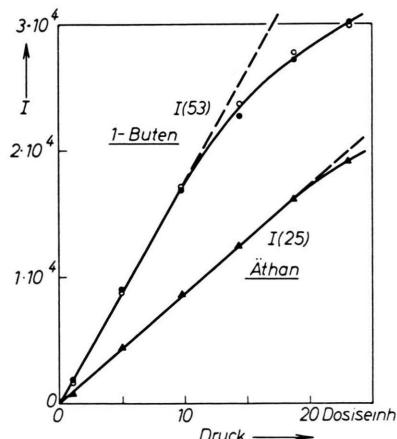


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Primärionenströme $I(53)$ ($C_4H_5^+$) von 1-Buten und $I(25)$ (C_2H^+) von Äthan. 1 Normaldosis im Vorratsgefäß $\triangleq 1,6 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³ in der Ionenquelle. Ziehspannung $U_z = 6$ V, Elektronenbeschleunigungsspannung $U_e = 70$ V. Die Ionenströme I sind in willkürlichen Einheiten angegeben. Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Massenzahlen an.

Die größere Abweichung von der Linearität bei 1-Buten gegenüber Äthan kann durch die bei gleichem Druck größere Raumladung¹⁰ erklärt werden.

Eine Intensitätsabnahme durch zunehmende Streuung im Spektrometerrohr dürfte, da darin die Drucke immer unter $5 \cdot 10^{-6}$ Torr lagen, dabei noch keine große Rolle spielen.

Die bei der Messung der geringen sekundären Ionenströme störende und auch nach längerem Ausheizen des Rohres noch verbleibende Untergrundbelegung des Spektrums wurde vor und nach jeder Meßreihe registriert und bei den dazwischen liegenden Messungen mit linearer Interpolation berücksichtigt. Ihr Anteil bei den interessierenden Massenzahlen war schon bei einem Druck von etwa 5 Dosis единиц meist geringer als 20%. Störungen durch Memory-Effekte konnten durch eine geeignet gewählte Reihenfolge der Substanzen bei den Messungen ausgeschaltet werden.

Zur Ermittlung der Sekundärionenkonzentrationen wurden die Ionenströme bei allen Massenzahlen oberhalb der des Moleküllions auf den Auffängerstrom eines geeigneten, zur Verringerung von Masseneffekten möglichst schweren, primären Bruchstückions (P^+) bezogen. Ein solches Ionenstromverhältnis ergibt gegen den Druck im Vorratsgefäß aufgetragen eine Gerade (siehe z. B. Abb. 2). Aus der Steigung dieser Geraden kann dann leicht der sekundäre Ionenstromanteil bei der betreffenden Massenzahl berechnet werden, während ihre Ordinate bei $p=0$ ein Maß ist für den aus eventuellen Verunreinigungen der Probe stammenden Anteil an diesem Ionenstrom. Die so erhaltenen Intensitäten der rei-

nen Sekundärionenströme sollen im folgenden mit I_s bezeichnet werden.

Ist für ein Sekundärion seine Bildungsreaktion und damit das daran beteiligte Primärion (P^+) bekannt, so kann I_s/I_p unter Benutzung der Primärintensitäten leicht in das für den Reaktionsquerschnitt maßgebende Verhältnis I_s/I_p umgerechnet werden. Bei der Berechnung von Wirkungsquerschnitten wurde für Primär- und Sekundärionen gleiche Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers vorausgesetzt.

Die hier allein interessierenden Ionen-Molekülreaktionen im Ionisierungsraum unterscheiden sich durch die Zunahme ihrer Wirkungsquerschnitte bei Verringerung der Ziehfeldstärke^{3, 4} (siehe auch Abschnitt Reaktionsquerschnitte: Tab. 3, letzte Spalte) von Sekundärreaktionen anderer Art, z. B. Reaktionen angeregter Moleküle oder Reaktionen im Spektrometerrohr, deren Querschnitte durch das Ziehfeld nicht beeinflußt werden. Die zunächst bei einer festen Ziehspannung U_Z von 4 V (13,3 V/cm, unter Vernachlässigung der Raumladung) ausgeführten Messungen wurden deshalb bei 2 V und 6 V wiederholt. Obwohl die übrigen Betriebsbedingungen der Ionenquelle (magnetisches Hilfsfeld, Spannung an der Fokussierungselektrode usw.) bei diesen 3 Reihen nicht ganz gleich waren, wurde das mit abnehmender Ziehspannung zunehmende Verhältnis I_s/I_p (bei gleichem Druck) als ausreichendes Kriterium für eine Ionen-Molekülreaktion angesehen.

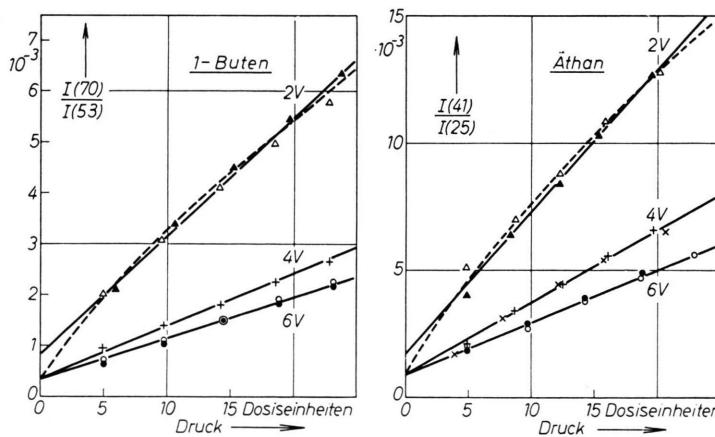


Abb. 2

Abb. 2. Beispiele für die Druckabhängigkeit der Verhältnisse von „sekundären“ und primären Ionenströmen bei verschiedenen Ziehspannungen U_z in Gasen mit geringfügigen Verunreinigungen. Parameter: U_z .

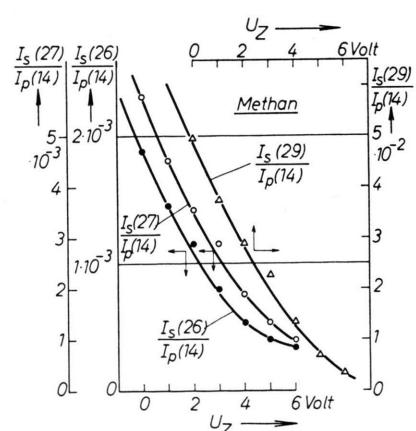


Abb. 3

Abb. 3. Abhängigkeit der auf den primären Ionenstrom $I(14)$ (CH_3^+) bezogenen sekundären Anteile der Ionenströme der Massen 26, 27 und 29 in Methan von der Ziehspannung. $U_e = 70$ V. Die Verhältnisse I_s/I_p sind auf einen Druck von 10 Dosis единиц bezogen.

Für Äthan und 1-Buten sind als Beispiel in Abb. 2 die Verhältnisse $I(41)/I(25)$ bzw. $I(70)/I(53)$ (die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Massenzahl an) bei den 3 verschiedenen Ziehspannungen gegen den Druck aufgetragen. Die Steigungen der Geraden ändern sich mit der Ziehspannung in dem für Ionen-Reaktionen charakteristischen Sinn. Ihre Ordinaten bei $p=0$ bestimmen den primären Ionenstromanteil. Sie sind, wie zu erwarten, bei $U_z = 4$ V und 6 V gleich. Bei 2 V dagegen münden die Geraden in beiden Fällen etwas zu hoch ein. Der Grund für diese Abweichung dürfte in dem bei kleinen Spannungen relativ stärkeren Einfluß der Raumladung auf das effektive Potential der Ionisierungsebene liegen, das bei zunehmender Gaskonzentration im Ionisierungsraum mit dieser zusammen ebenfalls anwächst^{10, 11}. Wegen der schon erwähnten Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte der untersuchten Reaktionen vom Ziehfeld steigt dann auch I_s/I_p etwas schwächer als linear mit dem Druck an. Geeigneter als eine Gerade zur Extrapolation der Meßpunkte nach $p=0$ scheint deshalb eine leicht gekrümmte Kurve, wie es in Abb. 2 gestrichelt angedeutet ist.

Fast bei allen untersuchten Substanzen, besonders aber bei Propan und Propen, traten jeweils in einem engen Massenbereich Ionenströme auf, deren Intensität wie bei den übrigen Sekundärionen quadratisch mit dem Druck anstieg, die daneben aber noch folgendes Verhalten zeigten: Die Linien waren etwas „verschmiert“ und nur bei geraden Massenzahlen zu finden. Ihre Höhe war praktisch unabhängig von der Ziehspannung. Mit Hilfe einer Gegenspannungselektrode am Ionenauffänger konnte nachgewiesen werden, daß diese Ionenströme auf Umladungsprozesse



zwischen doppelt geladenen Primärionen und den Molekülen im Rohr zwischen Beschleunigungsstrecke und Magnetfeld zurückzuführen sind: Während die von vornherein einfach geladenen Ionen, also auch die durch Ionen-Molekülreaktionen im Ionisierungsraum entstandenen, vom Bremsfeld zurückgehalten werden, können die anfangs *doppelt* geladenen Ionen den Auffänger noch ungehindert erreichen, da sie in der Ionenquelle auch die *doppelte* Energie gewonnen haben. Durch Differenzbildung (Messung mit und ohne Bremsfeld) kann festgestellt werden, inwieweit beide Reaktionstypen zur Belegung der in Frage kommenden Massenzahlen beitragen. Die Primärionen der am meisten ins Auge fallenden Reaktionen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

¹¹ W. M. BRUBAKER, J. Appl. Phys. **26**, 1007 [1955].

¹² Bei Propan waren die Sekundärintensitäten für eine solche Messung zu gering.

Substanz	Primärionen	$(m/e)_{\text{eff}}$ der Sekundärionen
Äthan	$C_2^{++}, C_2H^{++}, C_2H_2^{++}$	48 50 52
Äthylen		
Propan	$C_3^{++}, C_3H^{++}, C_3H_2^{++}$	72 74 76
Propen		
1-Buten	$C_4H^{++}, C_4H_2^{++}, C_4H_3^{++}$	98 100 102
<i>iso</i> -Buten		
<i>trans</i> -2-Buten		

Tab. 1. Umladungsreaktionen.

Bestimmung der kritischen Potentiale

Zur Ermittlung der Reaktionen wurden für 1-Buten, *iso*-Buten, Propen, Äthan und Methan die Ionisierungskurven (d. h. die Abhängigkeit der Ionenströme von der Energie der stoßenden Elektronen) von Primär- und Sekundärionen gemessen¹². Die Ziehspannung betrug 1 V. Der Druck im Vorratsgefäß (etwa 10 Dosiseinheiten) war so gewählt, daß alle Primärionenströme über einen größeren Bereich der Elektronenenergie U_e noch registriert werden konnten. Die Genauigkeit, mit der die Einsatzpunkte der Ionisierungskurven bestimmt werden konnten, war von der Art der Bruchstücke abhängig. Die Unsicherheit lag sowohl für die Primär- als auch für die Sekundärionen zwischen 0,3 und 1 V. Zur Kalibrierung der Energieskala wurde Krypton bzw. Argon benutzt, das aus einem zweiten Vorratsgefäß zusammen mit dem zu untersuchenden Gas in die Ionenquelle einströmte.

Während eine Untergrundbelegung in den interessierenden Massenbereichen unterhalb einer Elektronenenergie von etwa 16 eV nicht mehr nachweisbar war, machten sich Überlagerungen durch Ionenströme aus Verunreinigungen bei der Festlegung der kritischen Potentiale der Sekundärionen dann störend bemerkbar, wenn deren Intensität relativ klein war und mit abnehmender Elektronenenergie nur allmählich gegen 0 ging. Solche Fälle wurden, da keine eindeutige Aussage über das Auftrittspotential gemacht werden konnte, außer Betracht gelassen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen

Mit Hilfe der kritischen Potentiale und der Ionisierungskurven konnte wenigstens ein Teil aller Sekundärionen den sie erzeugenden Primärionen mit großer Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden. Zur

Festlegung der Reaktionen dienten folgende Kriterien: 1) Sekundär- und Primäronion sollten innerhalb der Fehlergrenze gleiches kritisches Potential haben. 2) Es können keine endothermen Reaktionen vorkommen.

Bei der Anwendung von Bedingung 1) ist zu beachten: a) Wenn es in einer Substanz mehrere Reaktionen geben sollte, die, ausgehend von verschiedenen Primäronionen, alle zum gleichen Sekundärion führen, so wird damit nur das Primäronion mit dem niedrigsten Auftrittspotential gefunden. b) Es ist, insbesondere bei einfachen Molekülen, denkbar, daß eine Reaktion erst dann eintritt, wenn sich das primäre Ion in einem angeregten Zustand befindet¹³. Das Auftrittspotential des sekundären Ions liegt dann mehr oder weniger über dem des primären im Grundzustand. c) Sind die Auftrittspotentiale und Ionisierungskurven verschiedener Bruchstückionen nur wenig voneinander unterschieden, so kann zwischen diesen als möglichen primären Reaktionspartnern wegen der begrenzten Meßgenauigkeit meist nicht unterschieden werden.

Das von STEVENSON^{1b} vorgeschlagene Kriterium: Unabhängigkeit des Verhältnisses I_s/I_p von der Elektronenenergie, insbesondere in der Nähe des kritischen Potentials, kann dagegen nicht ohne weiteres angewandt werden: Da sich mit der Elektronenenergie auch die Zahl der in den verschiedenen Termen angeregten Ionen ändert, würde diese Bedingung streng genommen besagen, daß der Wirkungsquerschnitt einer speziellen Reaktion unabhängig von der Anregungsenergie des primären Ions sein sollte. Nach der Theorie^{3, 14} sind zwar für die Bildung eines Übergangskomplexes aus dem Molekül und dem primären Ion nur die zwischen ihnen wirkenden elektrischen Kräfte (induziertes Dipolmoment des Moleküls im Feld des Ions) und ihre Relativgeschwindigkeit maßgebend, doch ist bei vielen Reaktionen in Kohlenwasserstoffen anzunehmen, daß in diesem Übergangszustand die beiden Reaktionspartner sich unter eventueller Umlagerung zu einem neuen (angeregten) Ion verbinden¹⁵. Dann aber trägt die primäre Anregungsenergie zur gesamten inneren Energie des Zwischenkomplexes bei und müßte sich bei seinem nachfolgenden Zerfall in irgendwelche Bruchstücke bemerkbar machen. Wenn aber, wie es bei größeren Elektronenenergien der Fall ist, die mittlere primäre Anregungsenergie sich

nur noch wenig ändert¹⁶, dann dürfte auch I_s/I_p in erster Näherung konstant sein.

In diesem Zusammenhang mag erwähnt werden, daß bei einigen Sekundärionen, z. B. bei $C_5H_{10}^+$ in 1-Buten und $C_4H_3^+$ in Acetylen das I_s/I_p -Verhältnis zwar bei größeren Elektronenenergien praktisch konstant war, aber in der Nähe des Auftrittspotentials stark anstieg, um nach einem Maximum wieder abzufallen. Orientierende Versuche zeigten, daß das Verhalten von I_s/I_p stark durch die apparative Einstellung beeinflußt werden konnte. Da aber I_s/I_p für verschiedene Sekundärionen, z. B. $C_4H_3^+$ und $C_4H_2^+$ in C_2H_2 , die beide nur durch das Molekülion gebildet werden können, einen unterschiedlichen Gang mit U_e hat, dürfte der hier beschriebene Effekt wenigstens teilweise reell sein.

Die unter Anwendung der oben genannten Kriterien gefundenen Reaktionen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wo wegen c) (s. oben) eine eindeutige Entscheidung nicht möglich war, sind die zwei unter Berücksichtigung der Intensitäten im primären Spektrum wahrscheinlichsten Möglichkeiten angegeben. Zur Berechnung der Reaktionswärmen wurde, falls nicht anders vermerkt, die Bildungswärme ΔH der Moleküle den API-Tabellen¹⁷, die der Ionen und Radikale Zusammenstellungen von FIELD und FRANKLIN¹⁸ entnommen. Wo dort im Falle der Sekundärprodukte keine eindeutigen Werte vorhanden waren, wurden Grenzen angegeben.

Abweichungen von einigen schon von anderen Beobachtern mitgeteilten Ergebnissen wurden bei Methan und Propan festgestellt.

Methan: Hier fanden FIELD u. a.⁴ die Auftrittspotentiale der Ionen der Masse 26 bzw. 27 zu 11,5 bzw. 12,1 V. In Verbindung mit den gemessenen Ziehspannungs- und Druckabhängigkeiten schlossen sie, daß diese Ionen aus Reaktionsprodukten (z. B. Azetylen) stammten, die im Methan an der Glühkathodenoberfläche entstanden. Nach den eigenen Beobachtungen liegen die kritischen Potentiale bei der Ionen jedoch erheblich höher (s. Tab. 2). Außerdem weist ihre Ziehspannungsabhängigkeit (Abb. 3) eindeutig auf Ionen-Molekülreaktionen hin. Diese Diskrepanz könnte sich durch einen verschieden-

¹³ W. KAUL u. R. FUCHS, Z. Naturforsch. **15a**, 326 [1960].

¹⁴ M. P. LANGEVIN, Ann. Chim. Phys. **5**, 245 [1905].

¹⁵ F. W. LAMPE u. F. H. FIELD, Tetrahedron **7**, 189 [1959].

¹⁶ D. P. STEVENSON, Radiation Res. **10**, 610 [1959].

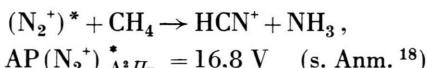
¹⁷ F. D. ROSSINI u. a., „Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Com-

pounds“, Carnegie Press, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Penns. 1953.

¹⁸ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, „Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions“, Academic Press, New York 1957.

artigen Aufbau beider Ionenquellen hinsichtlich ihrer Gasführung erklären lassen.

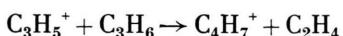
Da das kritische Potential des Ions der Masse 27 innerhalb der Fehlergrenzen mit keinem der Primärionen des Methans zusammenfiel, war zunächst zu prüfen, ob dieses nicht auch über Stickstoff, der als minimale Verunreinigung (0,05%) im Methan enthalten war, nach der (exothermen) Reaktion



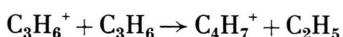
entstanden sein könnte¹⁹. Dieser Reaktion würde dann aber ein außerordentlich großer Wirkungsquerschnitt (Größenordnung 10^{-12} cm^2) zukommen. Außerdem hatte sich bei zwei verschiedenen Methanproben, deren Stickstoffgehalt um einen Faktor 5 differierte, kein Unterschied von $I_s(27)$ ergeben. Beides spricht gegen diese Reaktion.

Als wahrscheinlichste Erklärung für das Auftreten der Sekundärionen der Masse 27 bleiben deshalb die in Tab. 2 aufgeführten Reaktionen, wobei angenommen werden muß, daß $C_2H_3^+$ -Ionen über schwingungsmäßig angeregte CH_2^+ - bzw. CH_3^+ -Ionen gebildet werden. Die letztere Möglichkeit kann trotz des niedrigeren Auftrittspotentials der CH_3^+ -Ionen wegen ihrer relativ großen Dissoziationsenergie nicht ausgeschlossen werden.

Propen: Für das in diesem Gas gebildete Sekundärion $C_4H_7^+$ geben SCHISSLER und STEVENSON² die Reaktion



an. Dagegen weisen die kritischen Potentiale und Ionisierungskurven der vorliegenden Messungen eindeutig auf



hin.

Es kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß daneben auch die erste Reaktion, deren höherliegendes kritisches Potential ja nicht mehr gemessen werden kann, möglich ist.

Die Sekundärspektren

Die sekundären Anteile der Ionenströme, soweit ihnen eine Verlängerung der Kohlenstoffkette der Moleküle entspricht, sind in Abb. 4 für $U_z = 6 \text{ V}$ als

¹⁹ Eine entsprechende Reaktion, die über N_2^+ im Grundzustand zur Bildung des Ions M 26 führen könnte, ist endotherm und kommt daher von vornherein nicht in Frage.

„Sekundärspektren“ dargestellt, wobei jeweils auf das Sekundärion grösster Intensität normiert wurde. Die Sekundärspektren sind bei mäßigen Drucken, wo tertiäre Prozesse noch keine Rolle spielen, druckunabhängig. Zum Vergleich der Stärke der Sekundärionenbildung bei den verschiedenen Substanzen sind an den Bezugslinien ihre Intensitäten (bei einem Druck von 10 Dosisheiten) bezogen auf den gesamten Primärionenstrom angeschrieben. Nicht mitaufgeführt sind die Ionen, deren Masse nur eine oder zwei Einheiten grösser ist als die des Moleküls. Sie sind teilweise aus anderen Untersuchungen¹⁵ schon bekannt. Sekundärionen mit einer kleineren Masse konnten wegen der Überlagerung durch die viel grösseren Primärintensitäten bisher ebenfalls nur in Einzelfällen nachgewiesen werden^{5b}. Zwei weitere Beispiele (die Sekundärionen CH_3^+ in C_2H_2 und $C_2H_5^+$ in C_3H_6) sind aus Abb. 5 ersichtlich. Es ist zwar zu vermuten, daß in diesen Massenbereichen noch weitere Sekundärionen auftreten, aber über ihre Häufigkeit und ihre Verteilung über das Spektrum können z. Zt. noch keine Aussagen gemacht werden.

Beim Vergleich der Spektren von Äthan bzw. Propan mit denen von Äthylen bzw. Propen fällt eine teilweise Ähnlichkeit in den C_3 - bzw. C_4 -Gruppen auf. Deutliche Unterschiede demgegenüber ergeben sich durch die Sekundärionen der Masse 43 bzw. 57 bei den Paraffinen, die bei den Olefinen fehlen. Die höheren C-Gruppen scheinen jedoch bei den Paraffinen weniger stark belegt zu sein als bei den Olefinen. Bemerkenswert ist ferner die fast quantitative Übereinstimmung der Spektren von *iso*-Buten und *trans*-2-Buten einerseits und ihre Verschiedenheit von dem des 1-Butens andererseits, wo zusätzlich Ionen der Massen 70, 83 und 84 auftreten. Nach Tab. 2 gehen diese Sekundärionen, sowie die der Massen 68 und 69 alle auf Molekülionen als primäre Reaktionspartner zurück. Hier wird man sicher^{4a, 15} im Zwischenstadium der Reaktionen die Bildung von angeregten $(C_8H_{16})^+$ -Ionen annehmen dürfen, durch deren Zerfall dann die Häufigkeiten dieser Sekundärionen bestimmt sind. Ist dies richtig, so lassen sich aus einem Vergleich der Spektren dieser Komplexionen mit Primärspektren von Molekülen gleicher Summenformel einige Anhaltspunkte über ihre Struktur gewinnen, vorausgesetzt, daß genügend viele Spektren zur Verfügung stehen und diese sich bei verschiedener Struktur auch merklich unterscheiden.

Nr.	Sekundärion		Primärion		wahrscheinlichste Reaktionen ^a	Wärmetönung (kcal/Mol)	Reaktionsquerschnitte $Q \cdot 10^{16}$ (cm ² /Molekül) bei einer Ziehspannung von		
	m/e	AP	m/e	AP			2 V	4 V	6 V
Methan									
1	26	15,9	14	15,4	$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + 2\text{H}_2$	+ 7	43	27	16
2	27	17,1	14	15,4	$(\text{CH}_2^+)^* + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{H}$	+ 26 ^d	> 126	> 83	> 60
3	29	14,6	15	14,4	$(\text{CH}_3^+)^* + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + 2\text{H}_2$	+ 20	> 17,2	> 11,6	> 7,4
					$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2^b$		108	50	32
Äthan									
4	39	15,5	27	14,8	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ \text{CH}_4 + \text{H}_2$	+ 14 ^e	12	8	5
			26	14,9	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{CH}_3 + \text{H}_2$	+ 10 ^e	17	12	8
5	41	15,0	27	14,8	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{CH}_4$	+ 54	36	20	14
			26	14,9	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{CH}_3$	+ 50	53	29	20
6	42	12,3	28	12,0	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{CH}_4$	+ 27	0,7	0,6	0,3
7	43	12,0	28	12,0	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{CH}_3$	+ 19	2,0	1,8	1,0
8	55	15,3	27	14,8	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^+ + \text{H}_2$	+ 57	4,0	3,0	1,4
			26	14,9	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^+ + \text{H}$	+ 50	6	4	2
Äthylen ^c									
9	39	13,8	26	13,5	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{CH}_3^b$	+ 15	33	16	12
10	41	10,1	28	10,6	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{CH}_3^b$	+ 17	60	24	18
11	50	24,5	24	26,5	$\text{C}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2^+ + \text{H}_2$	+ 162	145	84	70
12	51	19,5	25	19,3	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3^+ + \text{H}_2$	+ 92	45	24	17
13	53	12,7	26	13,5	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5^+ + \text{H}$	+ 13	19	7	6
14	55	10,8	28	10,6	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^+ + \text{H}$	+ 15	6,2	2,4	1,5
Azetylen ^c									
15	37	22,9	13	21,7	$\text{CH}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2$	+ 109	140	126	68
16	38	21,3	13	21,7	$\text{CH}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2^+ + \text{H}$	+ 2 bis + 30	92	79	40
17	49	19,2	24	18,2	$\text{C}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}^+ + \text{H}$	+ 181	169	113	81
18	50	11,4	26	11,4	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2^+ + \text{H}_2$	+ 10	83	49	32
19	51	11,1	26	11,4	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3^+ + \text{H}$	+ 16	89	48	34
Propen									
20	51	16,8	37	16,4	$\text{C}_3\text{H}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	+ 33	49	28	26
21	53	13,9	27	13,3	$\text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5^+ + \text{CH}_4$	+ 27 bis + 60 ^f	47	25	20
			39	13,9	$\text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	- 12 bis + 21 ^f	21	11	9
22	54	9,8	42	9,8	$\text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6^+ + \text{C}_2\text{H}_6$	+ 13 bis + 28	8	5	3
23	55	9,8	42	9,8	$\text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^+ + \text{C}_2\text{H}_5$	+ 7	97	44	32
24	56	9,8	42	9,8	$\text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8^+ + \text{C}_2\text{H}_4^b$	- 1 bis + 15	23	11	8
25	65	13,7	26	13,4	$\text{C}_3\text{H}_2^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5^+ + \text{H}_2 + \text{H}$	+ 75	91	51	42
26	67	11,7	41	11,7	$\text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_7^+ + \text{CH}_4$	+ 17 bis + 35	8	4	3
27	68	9,8	42	9,8	$\text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8^+ + \text{CH}_4$	+ 11 bis + 32	0,6	0,5	0,4
28	69	9,8	42	9,8	$\text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_9^+ + \text{CH}_3$	- 1 ^g	12	6	4
29	77	15,8	38	15,5	$\text{C}_3\text{H}_2^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^+ + \text{H}_2 + \text{H}$	+ 5	24	13	8
30	79	13,9	39	13,9	$\text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7^+ + \text{H}_2$		4	3	2
31	81	12,2	41	11,7	$\text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9^+ + \text{H}_2$		1	0,6	0,4

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite

Nr.	Sekundärion <i>m/e</i>	AP	Primärion <i>m/e</i>	AP	wahrscheinlichste Reaktionen ^a	Wärmetönung (kcal/Mol)	Reaktionsquerschnitte <i>Q</i> · 10 ¹⁶ (cm ² /Molekül) bei einer Ziehspannung von		
							2 V	4 V	6 V
1 — Buten									
32	65	16,7	27	15,1	C ₂ H ₃ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₅ ⁺ + CH ₄ + H ₂	+ 73	14	7	6
			51	16,0	C ₄ H ₃ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₅ ⁺ + C ₃ H ₆	+ 104	77	39	35
33	67	11,7	55	11,5	C ₄ H ₇ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₇ ⁺ + C ₃ H ₈	- 6 bis + 12	23	10	8
			41	11,6	C ₃ H ₅ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₇ ⁺ + C ₂ H ₆	+ 23 bis + 41	4	2	1,4
34	68	9,7	56	9,7	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₈ ⁺ + C ₃ H ₈	+ 6 bis + 27	2	0,7	0,6
35	69	9,7	56	9,7	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₉ ⁺ + s-C ₃ H ₇	- 1 bis + 6g	15	6	5
36	70	9,7	56	9,7	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₁₀ ⁺ + C ₃ H ₆	+ 1 bis + 23	20	10	8
37	77	16,0	53	14,5	C ₄ H ₅ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₅ ⁺ + C ₂ H ₆ + H ₂	+ 4	35	17	15
			51	16,0	C ₄ H ₃ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₅ ⁺ + C ₂ H ₆	+ 54	47	21	20
38	79	16,0	53	14,5	C ₄ H ₆ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₇ ⁺ + C ₂ H ₆		19	9	7
			51	16,0	C ₄ H ₃ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₇ ⁺ + C ₂ H ₄		26	11	9
39	81	11,3	55	11,5	C ₄ H ₇ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₉ ⁺ + C ₂ H ₆		8	4	3
			41	11,6	C ₃ H ₅ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₉ ⁺ + CH ₄		1,6	0,7	0,5
40	83	9,7	56	9,7	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₁₁ ⁺ + C ₂ H ₅		7	2,6	2,4
41	84	9,7	56	9,7	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₁₂ ⁺ + C ₂ H ₄	+ 1 bis + 15	3,8	1,3	1,3
42	91	16,7	53	14,5	C ₄ H ₅ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₇ H ₇ ⁺ + CH ₄ + H ₂	+ 88	32	9	8
			51	16,0	C ₄ H ₃ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₇ H ₇ ⁺ + CH ₄	+ 138	42	11	10
<i>Iso</i> — Buten									
43	65	16,0	27	15,4	C ₂ H ₃ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₅ ⁺ + CH ₄ + H ₂	+ 69	10	5,0	4,6
			51	15,6	C ₄ H ₃ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₅ ⁺ + C ₃ H ₆	+ 100	34	17	16
44	67	12,7	55	12,1	C ₄ H ₇ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₇ ⁺ + C ₃ H ₈	- 10 bis + 8	36	18	15
			41	11,7	C ₃ H ₅ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₇ ⁺ + C ₂ H ₆	+ 9 bis + 27	6	3,1	2,5
45	68	9,2	56	9,3	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₈ ⁺ + C ₃ H ₈	- 10 bis + 11	2,1	1,7	0,8
46	69	9,4	56	9,3	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₉ ⁺ + s-C ₃ H ₇	- 17 bis - 10g	16	9	6,4
47	80	14,0	39	13,6	C ₃ H ₃ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₅ ⁺ + CH ₃		3,1	1,9	1,4
			53	14,3	C ₄ H ₅ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₅ ⁺ + C ₂ H ₅		26	16	11,5
48	81	11,3	41	11,7	C ₃ H ₅ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₆ ⁺ + CH ₄		6,5	2,8	2,6
			55	12,1	C ₄ H ₇ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₆ H ₉ ⁺ + C ₂ H ₆		1,1	0,5	0,4
<i>Trans</i> — 2 — Buten									
49	68	9,4	56	9,3	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₈ ⁺ + C ₃ H ₈	- 12 bis + 9	0,8	0,6	0,4
50	69	9,4	56	9,3	C ₄ H ₈ ⁺ + C ₄ H ₈ → C ₅ H ₉ ⁺ + s-C ₃ H ₇	- 19 bis - 12g	10	5,4	3,7

- a) Sind zwei zum gleichen Sekundärion führende Reaktionen angegeben, so handelt es sich (bis auf Methan, siehe S. 1031) um die beiden unter Berücksichtigung der Primärintensitäten wahrscheinlichsten Möglichkeiten, zwischen denen wegen der nahe zusammenliegenden Auftrittspotentiale nicht unterschieden werden konnte.
- b) Reaktionen wurden schon von SCHISSLER und STEVENSON (Anm. 2) mitgeteilt.
- c) Für Äthylen und Azetylen sind die Auftrittspotentiale, Reaktionen und Wärmetönungen Arbeiten von FIELD, FRANKLIN u. LAMPE entnommen (Anm. 4a, b).
- d) Berechnet nach dem Auftrittspotential des sekundären Ions.

- e) Mit $\Delta H(C_3H_3^+) = 265$ kcal/Mol, siehe J. COLLIN u. F. P. LOSSING, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5898 [1957].
- f) Den Werten 60 bzw. 21 kcal/Mol entspricht eine Bildungswärme des Ions C₄H₅⁺ von 252 kcal/Mol (siehe Anm. 6).
- g) Mit der der Rechnung zugrunde gelegten Bildungswärme für das Ion C₅H₉⁺, $\Delta H(C_5H_9^+) = 206$ kcal/Mol (Anm. 18), sind die zu Sekundärionen der Masse 69 führenden Reaktionen in Propen und den Butenen scheinbar (entgegen der Forderung 2, in Abschn. 3) endotherm. Da hier jedoch die Zuordnung zwischen Primär- und Sekundärion eindeutig ist, muß daraus geschlossen werden, daß der oben angenommene Wert für ΔH wenigstens um rund 10 kcal/Mol zu hoch liegt.

Tab. 2. Ionen-Molekülreaktionen.

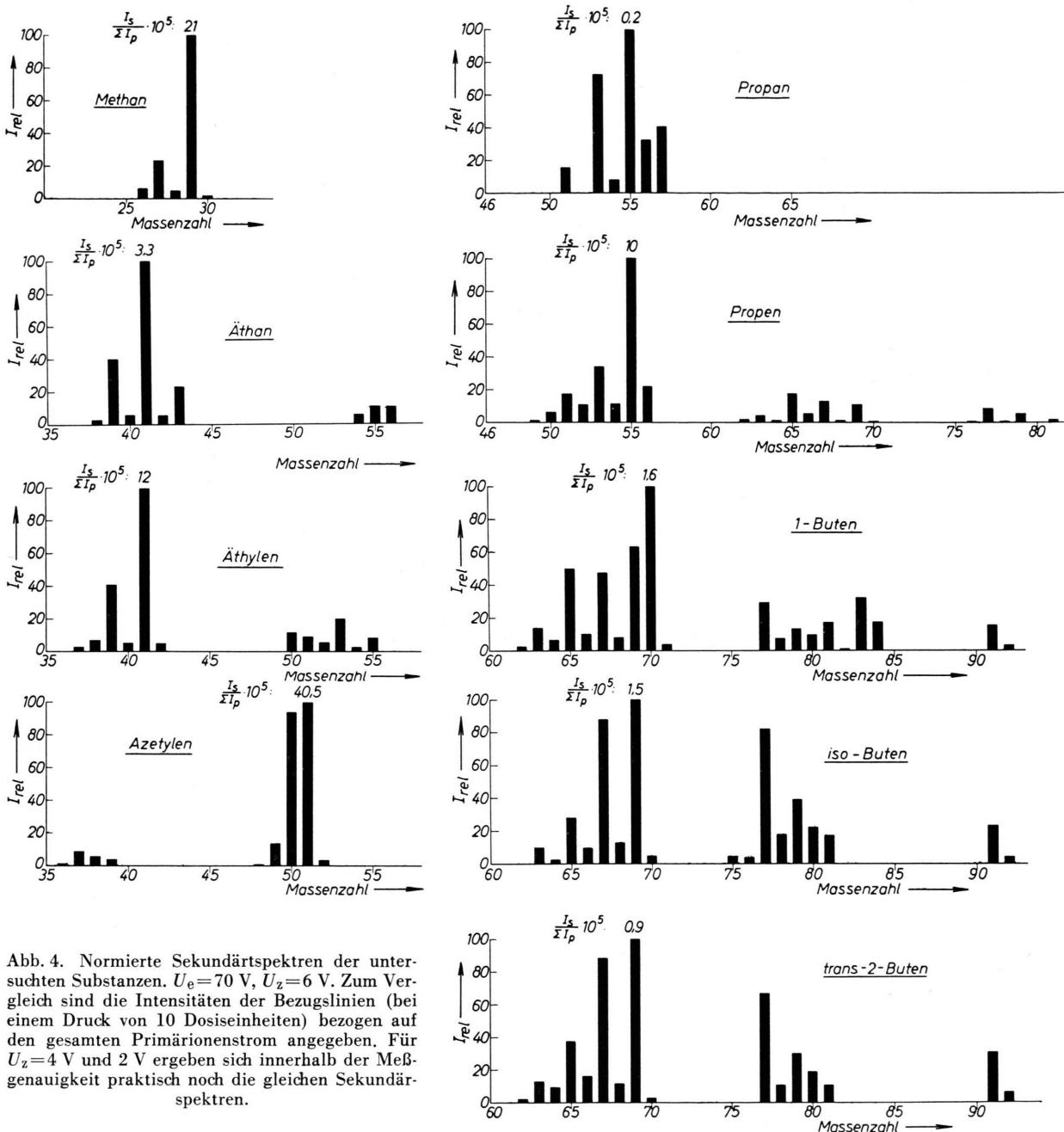


Abb. 4. Normierte Sekundärtspektren der untersuchten Substanzen. $U_0 = 70$ V, $U_z = 6$ V. Zum Vergleich sind die Intensitäten der Bezugslinien (bei einem Druck von 10 Dosiseinheiten) bezogen auf den gesamten Primärionenstrom angegeben. Für $U_z = 4$ V und 2 V ergeben sich innerhalb der Meßgenauigkeit praktisch noch die gleichen Sekundärtspektren.

Tab. 3 zeigt für die Komplexe $(C_8H_{16})^+$ (in den Butenen) und $(C_6H_{12})^+$ (in Propen) eine solche Gegenüberstellung.

Aufgeführt in der Tabelle sind nur die Primärtspektren, deren Relativintensitäten denen der Sekundären ähnlich sind. Sie sind dem API-Katalog²⁰

entnommen und für den Vergleich geeignet normiert. Für die Sekundärtspektren sind die Werte bei 2, 4 und 6 V Ziehspannung gemittelt.

Völlige Übereinstimmung der beiden Arten von Spektren ist, selbst wenn die Struktur des Zwischenkomplexes ganz der des entsprechenden Moleküls

²⁰ A.P.I. Project 44 "Mass Spectral Data" Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Penns.

	<i>m/e</i>	68	69	70	71	83	84
Primär- ionen von $\text{C}_4\text{H}_8^+ + \text{C}_4\text{H}_8$	1-Okten <i>trans</i> -4-Okten 2, 5-dimethyl-2-Hexen 2, 5-dimethyl-3-Hexen 2, 4, 4-trimethyl-2-Penten	8,7 9,1 11,2 10,4 3,1	49,5 69 100 100 100	100 15,4 16 11,7	14 9,7 0,7 0,8 0,6	33,6 59,3 0,4 0,6 1,4	22,2 15,4 0,1 0,2 0,9
Sekundäre aus $\text{C}_4\text{H}_8^+ + \text{C}_4\text{H}_8$ von	1-Buten <i>iso</i> -Buten <i>trans</i> -2-Buten		8,3 14,7 10,4	67 100 100	100 6,2 4,4	6 0 0	31,5 0 0
	<i>m/e</i>	54	55	56	68	69	
Primär- ionen von $\text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{C}_3\text{H}_6$	<i>trans</i> -2-Hexen <i>trans</i> -3-Hexen <i>cis</i> -2-Hexen <i>cis</i> -3-Hexen	7,6 6,9 7,9 6,9	100 100 100 100	23,4 27,6 25,5 27,1	0,6 1,1 0,7 0,9	18,6 30,0 20,8 26,0	
Sekundäre aus $\text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ von	Propen		11	100	23,4	0,9	12

Tab. 3. Vergleich von primären und sekundären Massenspektren.

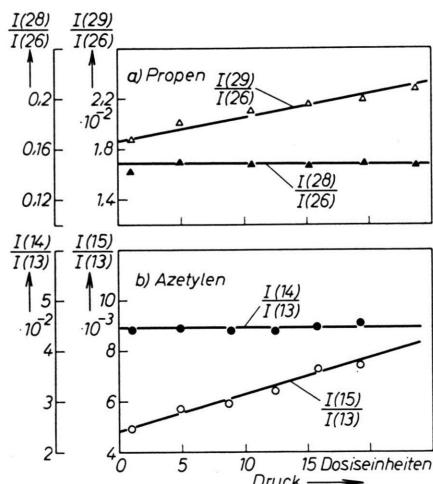


Abb. 5. Sekundärionen der Masse 29 (C_2H_5^+) in Propen (a) und der Masse 15 (CH_3^+) in Azetylen (b). Zum Vergleich sind neben den Verhältnissen $I(29)/I(26)$ bzw. $I(15)/I(13)$ auch $I(28)/I(26)$ bzw. $I(14)/I(13)$ in Abhängigkeit vom Druck mit angegeben.

gleichen würde²¹, nicht zu erwarten: Die Anregungsenergie der durch Elektronenstoß gebildeten Molekülionen vor ihrem Zerfall erstreckt sich von 0 an über einen von der Elektronenenergie abhängenden größeren Bereich. In dem sekundären Zwischenkomplex dagegen ist die untere Grenze der Anregungsenergie von 0 verschieden. Sie ist, solange keine Energie durch Strahlung

²¹ J. L. FRANKLIN, F. H. FIELD u. F. W. LAMPE in „Advances in Mass Spectrometry“, Pergamon Press, London 1959, S. 308.

entweicht, durch die Reaktionswärme bei der Komplexbildung gegeben und liegt etwa zwischen 1 und 2 eV. Dazu kommen noch die im elektrischen Feld aufgenommene relative kinetische Energie der beiden Stoßpartner und die Anregungsenergie des primären (Molekül)-Ions. Bei der Reaktion ist letztere — wegen des sehr schnellen Zerfalls von höher energetischen Ionen — im Mittel wesentlich geringer als unmittelbar bei der Bildung der Molekülionen. Die Verteilung der Anregungsenergie der Komplexionen dürfte sich daher auch nur über einen relativ schmalen Bereich erstrecken. Wegen der von 0 verschiedenen unteren Energiegrenze zerfällt dann der Komplex meist so schnell, daß er nicht mehr nachzuweisen ist. Auf der anderen Seite kann nur ein kleiner Teil der sonst im primären Spektrum vorhandenen Bruchstücke mit meßbarer Häufigkeit entstehen. Zudem sollte der Zusammenhang zwischen Energiebreite und Ziehfeld eine Modifizierung der theoretischen Ziehspannungsabhängigkeit des einzelnen Sekundärions bzw. einen Einfluß der Ziehspannung auf das Sekundärspektrum zur Folge haben⁶. Daß dennoch ein teilweise grober Vergleich zwischen Primär- und Sekundärspektrum möglich ist, dürfte daran liegen, daß trotz unterschiedlicher Energieverteilung in beiden Fällen die mittleren Anregungsenergien nur wenig voneinander verschieden sind¹⁶.

Die Häufigkeiten der Folgeprodukte der nach



gebildeten Ionen lassen sich am besten mit den Spektren der 2- bzw. 3-Hexene vergleichen. Dagegen unterscheiden sich davon wesentlich die des 1-Hexens und aller im API-Katalog aufgeführten verzweigten und zyklischen Verbindungen der Formel C_6H_{12} (es

fehlen hier nur die Dimethylzyklobutane und 3 der theoretisch denkbaren Alkylzyklopropane).

Ähnlich ist es bei dem in 1-Buten gebildeten $C_8H_{16}^+$ -Komplex: Sein Spektrum stimmt relativ gut mit denen des 1-Oktens bzw. *trans*-4-Oktens (Daten von 2- bzw. 3-Oktenen waren nicht verfügbar) überein, nicht aber mit einer großen Anzahl zyklischer und verzweigter Verbindungen gleicher Zusammensetzung. Demgegenüber ergeben sich bei *iso*-Buten und *trans*-2-Buten für den Komplex $C_8H_{16}^+$ Spektren, die am meisten Ähnlichkeit mit denen von Dimethylhexenen und Trimethylpentenen haben, wo ebenfalls Bruchstücke der Massen 70, 83 und 84 kaum vorkommen.

Am einfachsten lässt sich dieses Verhalten durch die Annahme erklären, daß die Zwischenkomplexe aus Molekülen und Molekülionen unter Beteiligung der Doppelbindungen beider Partner durch einfache Additionsreaktionen — d. h. ohne Gerüstumlagerungen²² — gebildet werden.

Darüber hinaus werden von den dabei möglichen Formen nur ganz bestimmte mit überwiegender Wahrscheinlichkeit gebildet. Beim Propen und 1-Buten dürften dies unverzweigte Ketten sein. Solange keine Spektren zum Vergleich vorliegen, kann jedoch die Entstehung von Alkylzyklobutanen nicht ausgeschlossen werden, wogegen Alkylzyklopropane aus energetischen Gründen außer Betracht bleiben können. Bei *iso*-Buten und *trans*-2-Buten scheinen die bevorzugten Strukturen die der Dimethylhexene zu sein, während die Trimethylpentene wegen ihrer relativ geringen Häufigkeit der Bruchstückionen $C_5H_9^+$ dafür weniger in Frage kommen.

Die Reaktionsquerschnitte

Die makroskopischen Wirkungsquerschnitte der Reaktionen in der 4. Spalte der Tab. 2 wurden mit Hilfe der aus der Druckabhängigkeit der Spektren gewonnenen Werte I_s/I_p , der zugehörigen Moleküldichte N und der Länge des Ionenweges l für die Ziehspannungen 2, 4 und 6 V nach

$$Q = I_s/I_p \cdot 1/N \cdot l \quad (\text{cm}^2)$$

²² Die Ähnlichkeit der Sekundärspektren von *iso*-Buten und *trans*-2-Buten lässt noch keinen Schluß auf eine Gerüstumlagerung beim letzteren zu, da Spektren von den 3,4-dimethylhexenen, deren Struktur sich durch eine einfache Zusammenlagerung aus *trans*-2-Buten ergeben würde, zum Vergleich nicht vorliegen.

²³ Bei den eigenen Messungen entspricht die angegebene „mittlere Energie“ der Ionen (1 eV) der Hälfte der

berechnet. Sie sind in der gleichen Tabelle in der letzten Spalte aufgeführt. Wenn auch daraus eine genaue Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte vom Ziehfeld nicht entnommen werden kann, so ist doch das auf Ionen-Molekülreaktionen hinweisende Anwachsen von Q mit abnehmender Ziehspannung überall festzustellen.

In Tab. 4 ist ein Teil dieser Ergebnisse denen anderer Autoren gegenübergestellt. Die Übereinstimmung kann im allgemeinen als befriedigend angesehen werden. Lediglich beim Azetylen liegen die vorliegenden, aber auch die von BARKER u. a. gemessenen Werte erheblich über den von FIELD u. a. angegebenen.

Reak-tion Nr. (s. Tab.2)	$Q \cdot 10^{16}(\text{cm}^2)$ bei einer mittleren Ionenenergie von 1 eV ²³			
	Autor:			
	Eigene Messun- gen	FIELD u. a. ⁴	STEVENSON u. a. ²	BARKER u. a. ⁶
3	32	28	39	
5	14		16	
9	12	8,6	6	
10	18	13	21	
11	70	35		
12	17	12		
13	6	3,4		
14	1,5	1,0		
15	68	19,5		104
16	40	8,5		63
17	81	29		81
18	32	10		45
19	34	11		40
24	8		13	

Tab. 4. Vergleich der Reaktionsquerschnitte.

Für einen Teil der gefundenen Sekundärionen konnte trotz ihrer z. Tl. beachtlichen Intensität ihre Bildungsreaktion und daher auch deren Wirkungsquerschnitt nicht festgestellt werden. Man kann aber eine grobe Abschätzung für die relative Wahrscheinlichkeit der gesamten Sekundärionenbildung bei den verschiedenen Gasen — auf die es hier ankommt — erhalten, wenn man die Summe aller Sekundärintensitäten auf die der Primärintensitäten bezieht, d. h.

Energie, die sie unter Vernachlässigung der Raumladung bei einer Ziehfeldstärke von 20 V/cm (Ziehspannung 6 V) auf ihren gesamten Weg $l=0,1$ cm im Ionisierungsraum gewinnen können. In ähnlicher Weise ist bei FIELD u. a. verfahren. Dagegen geht aus den Arbeiten der anderen Autoren nicht hervor, wie die mittlere Ionenenergie dort definiert wurde.

nach demjenigen Anteil der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen fragt, der auf irgendeine Weise – sei es als Molekülion, sei es erst nach dem Zerfall in Bruchstücke – Anlaß zu einer Sekundärreaktion gibt.

$$\text{Mit } \frac{\sum_{\text{K}} I_s^{(\text{K})}}{\sum_{\text{K}} I_p^{(\text{K})}} = \frac{\sum_{\text{K}} I_p^{(\text{K})} \cdot Q_s^{(\text{K})} \cdot N \cdot l}{\sum_{\text{K}} I_p^{(\text{K})}} = \bar{Q} N l$$

lässt sich daraus ein „mittlerer Wirkungsquerschnitt“ definieren. Bei der vorliegenden Untersuchung ist diese Abschätzung zunächst auf solche Reaktionen beschränkt, die zu einer Verlängerung der ursprünglichen Kohlenstoffkette führen.

Tab. 5 gibt die Verhältnisse $[\sum_{\text{K}} I_s^{(\text{K})}/\sum_{\text{K}} I_p^{(\text{K})}] \cdot 10^5$ für $N = 1,6 \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm³ bei einer Ziehspannung von 6 V wieder. Relativ zueinander sind sie von dieser Spannung praktisch unabhängig.

Kohlenstoffzahl des Moleküls	Homologe Reihe		
	Paraffine	Olefine	Azetylene
C ₁	28,9		
C ₂	6,7		
C ₃	0,3		
C ₄	—		
		6,9 26,0 iso-C ₄ H ₈ 26,1 trans-C ₄ H ₈ 7,2	92,9 4,3
	1-C ₄ H ₈		

Tab. 5. Sekundärionenbildung bei verschiedenen Substanzen.

Auffallend ist die Abnahme von \bar{Q} bei den Paraffinen mit wachsender Kohlenstoffzahl. Bereits bei den Butanen lag die Sekundärionenbildung unter der Nachweisgrenze. Bei den Olefinen ist ein solcher Gang wesentlich weniger ausgeprägt. Andererseits nimmt die Sekundärionenbildung von Äthan zu Azetylen stark zu. Interessant ist ferner die Verschiedenheit von \bar{Q} bei den Butenen, insbesondere der Unterschied zwischen den Werten von *iso*-C₄H₈ und *trans*-C₄H₈, der auch in den Wirkungsquerschnitten der einzelnen Reaktionen zum Ausdruck zu kommen scheint (siehe z. B. Reaktion Nr. 46 und 50 in Tab. 2).

Es ist zwar anzunehmen, daß diese Unterschiede

zum Teil durch die bei den einzelnen Substanzen verschiedene Aufteilung der Sekundärintensitäten auf den Massenbereich ober- und unterhalb der Molekülmasse bewirkt werden, aber es ist unwahrscheinlich, daß dies die einzige Ursache dafür ist. Leider ist über solche Verteilungen nichts bekannt. Nimmt man sie aber, was in Anbetracht der durch die Bildung der verschiedenen möglichen Zwischenkomplexe verfügbaren Energien nicht allzu verkehrt sein dürfte, im Durchschnitt ähnlich an wie bei den diesen Komplexen entsprechenden Primärspektren, so werden zwar die Tendenzen, z. B. der Abfall der Werte von Methan zu Propan, etwas verringert (gegenüber \bar{Q}_{CH_4} werden $\bar{Q}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ bzw. $\bar{Q}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ etwa 1,5- bzw. 3-mal größer), bleiben aber prinzipiell bestehen.

Bei Paraffinen haben in Übereinstimmung damit FIELD und LAMPE^{5b} für die speziellen Reaktionen



bei denen ein Hydridion übertragen wird, ebenfalls eine Verkleinerung der Wirkungsquerschnitte mit wachsendem n gefunden. Wie dort schon mitgeteilt wurde, sind diese Ergebnisse, wenn man nur die Polarisierbarkeit des neutralen Reaktionspartners für die Größe des Wirkungsquerschnittes verantwortlich macht³, nicht zu verstehen. Wegen ihrer Zunahme mit dem Molekulargewicht sollte man hier gerade den umgekehrten Gang erwarten. Andererseits läßt sich das Ansteigen von \bar{Q} von C₂H₆ über C₂H₂ – die Polarisierbarkeit nimmt in dieser Richtung etwas ab – gut mit der bei Mehrfachbindungen vergrößerten chemischen Reaktionsfähigkeit von Kohlenwasserstoffen in Verbindung bringen. Beides und auch die starke Verschiedenheit von \bar{Q} bei *iso*-C₄H₈ und *trans*-C₄H₈ deutet darauf hin, daß für das Eintreten einer Ionen-Molekülreaktion neben der Polarisierbarkeit, die für den „Einfangquerschnitt“ maßgebend ist, andere Eigenschaften des Moleküls, z. B. ihre Struktur, eine wesentliche Rolle spielen.

Herrn Dr. R. TAUBERT danke ich herzlich für kritische Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Überlassung des Massenspektrometers zu Dank verpflichtet.