

## Feldionisations-Massenspektren organischer Moleküle

I. n-Paraffine von C<sub>1</sub> bis C<sub>9</sub>

Von H. D. BECKEY

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
(Z. Naturforsch. **17 a**, 1103—1111 [1962]; eingegangen am 29. September 1962)

Aus den Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine von C<sub>1</sub> bis C<sub>9</sub> werden einige allgemeinere Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Verhaltens organischer Moleküle in elektrischen Feldern von der Größenordnung 10<sup>7</sup>—10<sup>8</sup> V/cm abgeleitet.

Es wird eine für vergleichende Untersuchungen brauchbare Definition von „niedrigen“, „mittleren“ und „hohen“ Feldstärken gegeben. Bei niedrigen Feldstärken werden überwiegend die Muttermoleküle feldionisiert, während die Intensität der Molekülbruchstückionen sehr klein ist. Bei mittleren Feldstärken tritt eine starke Fragmentierung der Mutterionen auf, die durch das elektrische Feld verursacht wird. Das Massenspektrum ist jedoch auch in diesem Feldstärkebereich wesentlich einfacher als das Elektronenstoß-Massenspektrum. Die Intensität des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>-Ions ist bei allen n-Paraffinen vom Butan bis Nonan bei mittleren Feldstärken mindestens 1—2 Größenordnungen größer als die der übrigen Fragmentionen.

Die Ursache für die Dissoziation organischer Ionen in hohen elektrischen Feldern wird diskutiert und die starke Bevorzugung der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Fragmentbildung begründet. Unterschiede des Materials der zur Felderzeugung benutzten Spitzen (Platin und Gold) haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Intensitätsverteilung der Fragmente von n-Paraffinen.

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> wurde über die Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine vom Methan bis zum Hexan kurz berichtet. Die Eigenschaften dieser Spektren wurden nur in großen Zügen behandelt, und es stand mehr die den Analytiker interessierende Frage der Vor- und Nachteile einer Feldemissions-Ionenquelle bei der Analyse organischer Substanzen im Vordergrund jener Untersuchung.

Inzwischen wurden die Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine von C<sub>1</sub> bis C<sub>9</sub> im Detail untersucht, um hieraus Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Verhaltens organischer Moleküle in extrem hohen elektrischen Feldern abzuleiten.

In vorhergehenden Veröffentlichungen<sup>2,3</sup> wurde festgestellt, daß die Feldionisations-Massenspektren im Vergleich zu den Elektronenstoß-Massenspektren sehr einfach sind und in vielen Fällen außer der Massenlinie des Mutterions keine weiteren Linien aufweisen, die 1% der Intensität des Mutterions überschreiten.

Diese Aussage muß noch ergänzt werden; sie trifft u. a. zu für viele aromatische Verbindungen ohne längere aliphatische Substituenten, für aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Doppel- oder Dreifachbindungen, an die sich keine Ketten mit mehr als zwei C—C-Einfachbindungen anschließen, für Kohlen-

wasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen; ferner für n-Paraffine, bei denen die Feldstärke in der Nähe der „Einsatzfeldstärke“ liegt. (Als Einsatzfeldstärke werde diejenige Feldstärke bezeichnet, bei der bei einem Gasdruck von 10<sup>-3</sup> Torr der durch Feldemission entstehende Ionenstrom 10<sup>-10</sup> A beträgt und unterhalb derer er rasch auf einen um Zehnerpotenzen kleineren Wert absinkt.)

Bei wesentlich höheren Feldstärken können die n-Paraffine jedoch durch Einwirkung des elektrischen Feldes dissoziieren, so daß oberhalb einer bestimmten Feldstärke die Intensität der Fragmentionen die der Mutterionen übertrifft.

Auch in diesem Falle ist jedoch das Feldionisations-Massenspektrum der n-Paraffine einfacher als das entsprechende Elektronenstoß-Massenspektrum.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist vor allem die Feldionisation von n-Paraffinen bei solchen Feldstärken, bei denen eine relativ starke Fragmentierung der Mutterionen auftritt.

## Die Apparatur

Zur Massenanalyse wurde ein Massenspektrometer mit einem magnetischen Sektorfeld von 60° benutzt<sup>4</sup>. Die früher angegebene Feldemissions-Ionenquelle mit einem kombinierten Rohrlinsen- und Quadrupollinsensystem<sup>5</sup>, die eine Weiterentwicklung der Feldemissions-

scopy“ in „Advances of Mass Spectroscopy“ 1961, Pergamon Press, im Druck.

<sup>4</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. **14 a**, 712 [1959].

<sup>5</sup> H. D. BECKEY, Z. Instrumentenkd. **68**, 302 [1960].

<sup>1</sup> H. D. BECKEY, Z. analyt. Chem. **170**, 359 [1959].

<sup>2</sup> M. G. INGRAM u. R. GOMER, Z. Naturforsch. **10 a**, 863 [1955].

<sup>3</sup> H. D. BECKEY, Referat über „Field Ionization Mass Spectro-



Ionenquelle von INGRAM und GOMER<sup>2</sup> darstellte, wurde abgeändert. Durch das Quadrupolsystem lassen sich zwar die Bildfehler der Rohrlinse bis zu einem gewissen Grade korrigieren, jedoch ist für den praktischen Betrieb die Zahl der zu justierenden Parameter des kombinierten Linsensystems reichlich groß.

Es wurde daher an Stelle des Rohrlinsen-Quadrupolsystems ein Linsensystem benutzt, bei dem auf Grund der kurzen Brennweite und der geometrischen Gestalt<sup>6</sup> eine möglichst kleine sphärische Aberration erreicht wird. Um eine kleine Brennweite zu erzielen, wurden die Abmessungen der Linse so klein wie möglich gehalten.

Abb. 1 zeigt halbschematisch den Aufbau der Ionenquelle. Der oben als Hülsenschliff ausgebildete Aluminiumzylinder Z sitzt dicht schließend auf dem Kovarglas-Kernschliff unterhalb von B.

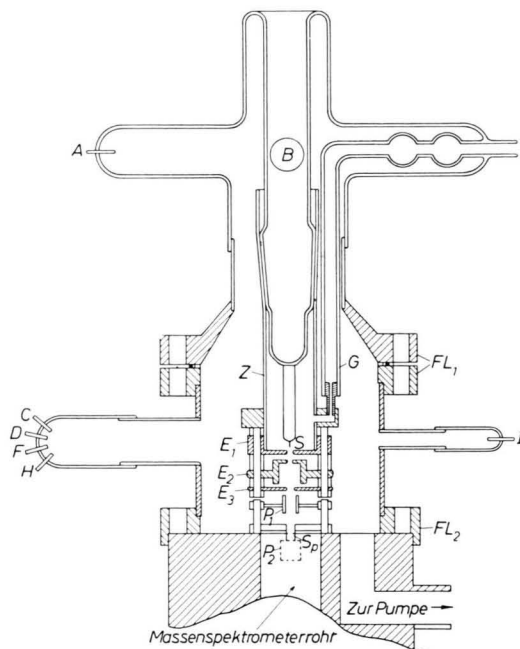


Abb. 1. Feldemissions-Ionenquelle. S Emissionsspitze, Z Aluminiumzylinder (Kathode) mit aufgeschraubter Elektrode  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  Linsenelektroden (Elektroden  $E_1$ – $E_3$  aus V2A-Stahl),  $P_1$  und  $P_2$  Ablenkplattenpaare zur Strahljustierung, Sp Eingangsspalt zum Massenspektrometer, G Gaszuführung,  $FL_1$  und  $FL_2$  Flanschverbindungen, A, B, C, D, F, H, I Spannungszuführungen für die 3 Elektroden und die beiden Ablenkplattenpaare; Spannungszuführungen zum Spitzen-Trägerdraht im Inneren des Kovarglas-Kernschliffs.

Auf den Zylinder ist die Elektrode  $E_1$  aufgeschraubt, welche mit Hilfe von Keramikstäben und -Distanzrohren die Linsenelektroden  $E_2$  und  $E_3$  trägt. Die Gaszuführung G aus Kovarglas kann mittels eines angeschmolzenen Vakuumrohres und einer Schraubverbindung mit dem Zylinder Z gasdicht verbunden werden.

Das mittlere Potential der beiden Ablenkplattenpaare  $P_1$  und  $P_2$  liegt einige 100 V positiv gegen Erde, so daß die Platten außer der Ablenk- eine Linsenwirkung haben. Dabei fokussiert das untere Plattenpaar den nach Durchlaufen des Spalts Sp divergierenden Ionenstrahl in Längsrichtung des Spalts.

Durch die Draht-Glaseinschmelzungen C, D, F, H und I sind die beiden Plattenpaare und Elektrode  $E_3$ , die auf Erdpotential liegt, mit dem Spannungsversorgungsgerät verbunden. Durch die Stromzuführung A wird mittels einer Feder die negative Hochspannung (zwischen 0 und 20 kV) dem Zylinder Z zugeführt.  $E_2$  ist mit einer Drahteinschmelzung bei B verbunden.

Zum Auswechseln der Emissionsspitze wird nur die obere Flanschverbindung  $FL_1$  geöffnet, während der untere Flansch  $FL_2$  im allgemeinen mit dem Massenspektrometer verbunden bleibt.

Die Spitze S befindet sich 2 mm vor der Öffnung von  $E_1$  und kann mechanisch so genau justiert werden, daß eine Justierung während des Betriebs mit Hilfe eines Faltenbalgs nicht erforderlich ist.

Weitere Angaben über die Betriebsbedingungen der Feldemissions-Ionenquelle und des Massenspektrometers wurden in früheren Mitteilungen gemacht<sup>4, 5</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 2 sind die schematischen Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine von  $C_5$  bis  $C_9$  an Platin-Spitzen bei solchen Feldstärken aufgetragen, bei denen die Intensität der Fragmente der Massenzahl 29 etwa gleich derjenigen der Mutterionen ist („Mittlere Feldstärken“). Die Massenspektren der n-Paraffine von  $C_6$  bis  $C_8$  an Gold-Spitzen sind ebenfalls in Abb. 2 eingetragen.

Substanz:		Methan	Äthan	Propan	Butan
Spannung Spitze-Kathode		13,8 kV	13,3 kV	8,9 kV	7,2 kV
Formel	Masse				
CH <sub>3</sub>	15	1,4	1,8	0,5	0,1
CH <sub>4</sub>	16	100			
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	27		2,7		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28		3,9		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	29		2,0	2,3	16,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30		100		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	43				1,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44			100	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58				100

Tab. 1. Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine von  $C_1$  bis  $C_4$  an Platinspitzen bei Feldstärken, die beim Methan um den Faktor 1,8 und beim Äthan, Propan und Butan um den Faktor 2,4 größer als die Einsatzfeldstärken sind. (Die intensivste Massenlinie ist auf 100 normiert, die Massenlinien der  $^{13}C$ -Isotope sind nicht eingetragen.)

<sup>6</sup> R. SEELIGER, *Optik* 4, 261 [1948].

Es sind nur diejenigen Massenslinien eingezeichnet, die 1% der Intensität der Mutterionen überschreiten; die Massenslinien der  $^{13}\text{C}$ -Isotope sind fortgelassen.

Die Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine von  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$  sind in Tab. 1 enthalten.

INGHRAM und GOMER<sup>2</sup> machten in ihrer Untersuchung bereits einige qualitative Angaben über das Feldionisations-Massenspektrum von Methan und Äthan; BLOCK<sup>7</sup> untersuchte eingehend das Verhalten von Methan bei der Feldionisation an Wolfram-, Nickel- und Platinspitzen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Feldionisation der n-Paraffine von  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_9$  eingehender als die von  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$  behandelt, weil bei den höheren Kohlenwasserstoffen die Gesetzmäßigkeiten, die für diese homologe Reihe gültig sind, deutlicher hervortreten. Werden die Massenspektren vom Propan bis Nonan bei Feldstärken dicht oberhalb der Einsatzfeldstärke ähnlich wie in Abb. 2 aufgetragen, so erscheint außer der Massenslinie der Mutterionen nur die Massenslinie 29 mit einer Intensität von einigen Prozent der Mutterionenintensität; die Intensität aller übrigen Massenslinien liegt unter 1%.

In Tab. 2 sind die Abb. 2 zugrunde liegenden Zahlenwerte der Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine von  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_9$  bei „mittleren“ Feldstärken enthalten.

Substanz:		Pentan	Hexan	Hept.	Octan	Nonan
Spannung Spitze-Kathode		8,7 kV	8,2 kV	7,4 kV	6,2 kV	5,9 kV
Formel	Masse					
$\text{CH}_3$	15	1,4	1,3	0,2	0,1	0,1
$\text{C}_2\text{H}_5$	29	90	100	94	100	100
$\text{C}_3\text{H}_7$	43	8,0	1,0	3,5	2,5	4
$\text{C}_4\text{H}_9$	57	0,15	4,6	0,3	0,3	1,4
$\text{C}_5\text{H}_{10}$	70			0,8	0,8	
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	71			1,0	0,7	0,2
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	72	100				
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	84				5,0	2,0
$\text{C}_6\text{H}_{13}$	85				0,5	0,2
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	86		92			
$\text{C}_7\text{H}_{14}$	98					2,5
$\text{C}_7\text{H}_{15}$	99					0,1
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	100			100		
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	114				100	
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	128					100

Tab. 2 a. Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine von  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_9$  an Platinspitzen bei mittleren Feldstärken. (Die intensivste Linie ist auf 100 normiert, die  $^{13}\text{C}$ -Isotope sind nicht eingetragen.)

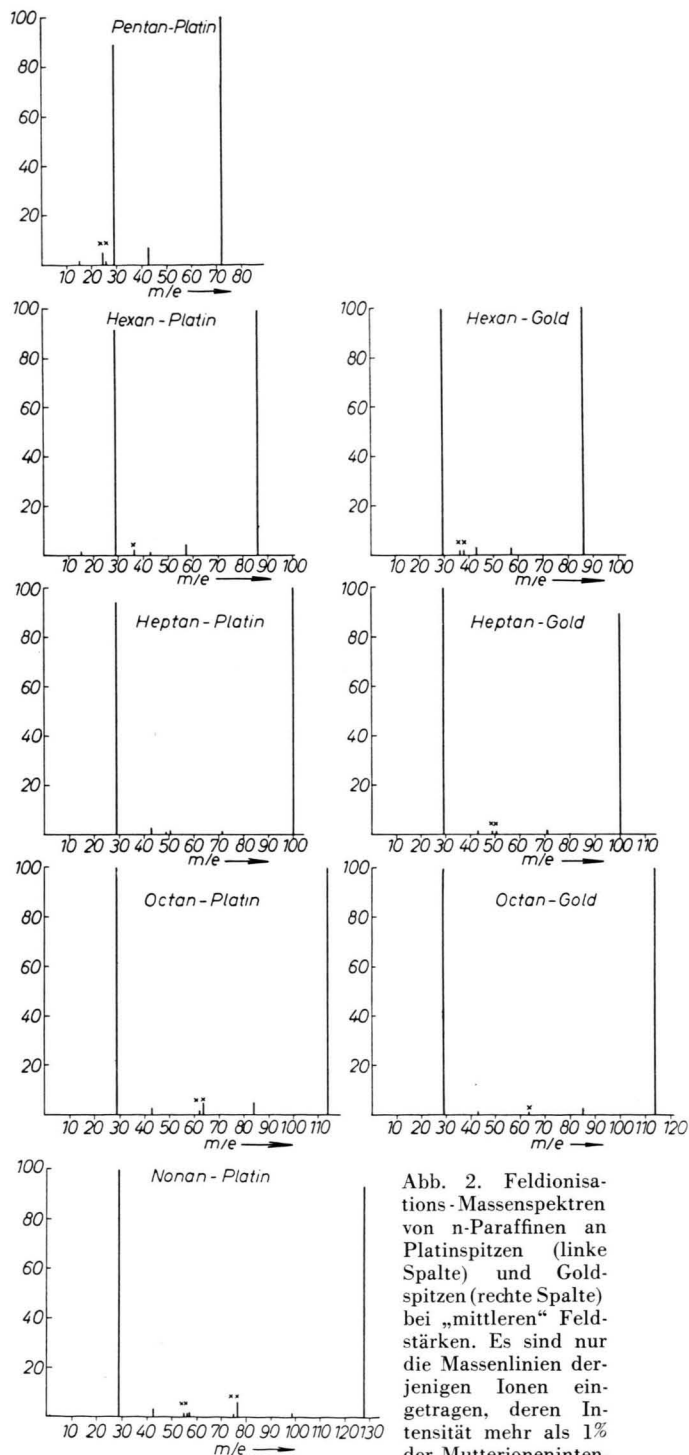


Abb. 2. Feldionisations-Massenspektren von n-Paraffinen an Platinspitzen (linke Spalte) und Goldspitzen (rechte Spalte) bei „mittleren“ Feldstärken. Es sind nur die Massenslinien derjenigen Ionen eingetragen, deren Intensität mehr als 1% der Mutterionenintensität beträgt. Die Massenslinien der  $^{13}\text{C}$ -Isotope sind fortgelassen. Die Linien der durch metastabilen Zerfall entstehenden Ionen sind durch Sterne gekennzeichnet. Im Spektrum Heptan-Platin fehlen die Sterne über den beiden Linien bei  $m/e \approx 50$ .

<sup>7</sup> J. BLOCK, European Research Associates, Brüssel; private Mitteilung.

Substanz	Pent.	Hexan	Hept.	Octan	Nonan
Spannung Spitze-Kathode	8,7kV	8,2kV	7,4kV	6,2kV	5,9kV
Spalt- Prozeß	Masse $m^*$				
Abspaltung von neutralen Fragmenten der Masse 29 und 30 aus den Paraffin-Mutterionen (P).					
P — 30	24,5	5,0			
P — 29	25,7	1,0			
P — 30	36,6	2,0			
P — 29	37,8	0,5			
P — 30	49,0		1,0		
P — 29	50,5		1,7		
P — 30	61,9			2,0	
P — 29	63,4			5,0	
P — 30	75,03				1,5
P — 29	76,5				6,0
Abspaltung von neutralen Fragmenten der Masse 43 und 44 aus den Paraffin-Mutterionen (P).					
P — 44	20,57	0,13			
P — 43	21,50	0,13			
P — 44	31,8		0,2		
P — 43	32,4		0,1		
P — 44	42,98			0,3	
P — 43	44,22			0,3	
P — 44	55,12				1,4
P — 43	56,44				1,4
Abspaltung von neutralen Fragmenten der Masse 57 und 58 aus den Paraffin-Mutterionen (P).					
P — 58	38,28				0,3
P — 57	39,38				0,2

Tab. 2 b. Ionen, die durch metastabile Zerfallsprozesse entstehen.

Die Gesetzmäßigkeiten, die aus den Massenspektren der n-Paraffine abgeleitet wurden, sollen in 10 Punkten zusammengefaßt und im einzelnen diskutiert werden.

1. Bei den n-Paraffinen ist ab  $C_3$  das  $C_2H_5^+$ -Ion (Massenlinie 29) bei niedrigen und mittleren Feldstärken das häufigste Fragmentation. Alle übrigen Fragmentationen weisen eine mindestens ein bis zwei Zehnerpotenzen kleinere Intensität auf.

Gegenüber den Elektronenstoß-Massenspektren (vgl. Abb. 3) ist die außerordentliche Bevorzugung des  $C_2H_5^+$ -Fragmentations sehr auffallend. Sie läßt darauf schließen, daß die physikalischen Ursachen für die Fragmentierung beim Elektronenstoß und bei der Feldionisation völlig verschieden sind.

Qualitativ läßt sich die Bevorzugung des  $C_2H_5^+$ -Fragments bei der Feldionisation folgendermaßen verstehen. Es werde zunächst angenommen — was weiter unten noch näher zu begründen ist —, daß die Fragmentierung der n-Paraffine in der Gasphase nur durch Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld erfolgt, daß also die  $C_2H_5$ -Fragmente nicht durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche der Emissionsspitze gebildet und anschließend als Ionen desorbiert werden.

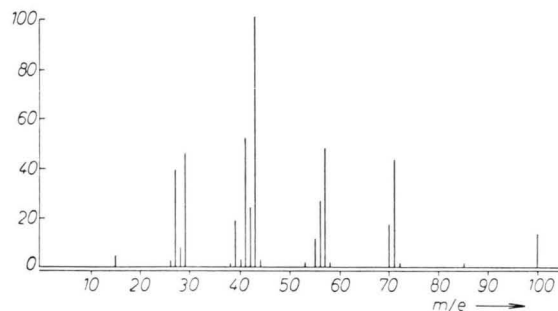


Abb. 3. Elektronenstoß-Massenspektrum des Heptans.

Die potentielle Energie eines Kettenmoleküls nimmt einen Minimalwert an, wenn es sich in Feldrichtung orientiert, da die Polarisierbarkeit in Richtung der Längsachse des Moleküls größer als in der dazu senkrechten Richtung ist. Es wird sich daher der überwiegende Teil der aus der Gasphase auf die Emissionsspitze auftreffenden Moleküle mit der Längsachse senkrecht zur Spitzenoberfläche orientieren, da die aufgenommene Polarisationsenergie  $E = \frac{1}{2} \alpha \cdot F^2$  ( $\alpha$  = Polarisierbarkeit,  $F$  = Feldstärke) dann einen größeren Betrag als bei einer anderen Orientierung annimmt. Wenn das Molekül sich hinreichend der Spitzenoberfläche genähert hat, kann infolge des Tunneffektes ein Elektron des Moleküls zur positiv geladenen Spitze übertreten. Unter dem Einfluß des hohen elektrischen Feldes ( $10^7 - 10^8$  V/cm) wird eine spontane Verschiebung der durch den Elektronenübergang im Molekül erzeugten positiven Ladung vom spitzennahen zum spitzenfernen Ende des Moleküls erfolgen.

Die Schwingung des endständigen Kohlenstoffatoms in der positiv geladenen  $CH_3^+$ -Gruppe relativ zum benachbarten C-Atom erfolgt — wegen der Orientierung der Moleküle parallel zum Feld — in einer Richtung, die von der Richtung der Feldlinien nur wenig abweicht. Es muß daher zum Verständnis des Dissoziationsvorganges die C-C-Schwingung der  $-CH_2 - CH_3^+$ -Gruppe am spitzenfernen Ende des



Moleküls in Richtung des Feldes betrachtet werden. (Die Schwingungsbewegung soll im bewegten Schwerpunkts-Koordinatensystem der  $\text{CH}_2-\text{CH}_3^+$ -Gruppe betrachtet werden.)

Zur qualitativen Beschreibung der Schwingungsbewegung im elektrischen Feld mögen zunächst zwei vereinfachende Annahmen gemacht werden, die später bei einer detaillierteren Beschreibung fallengelassen werden.

1. Die positive Ladung werde während des ganzen Schwingungs- bzw. Dissoziationsvorganges als eindeutig an die endständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe fixiert angenommen.

2. Die Elektronendichteverteilung, die sich für die  $\text{CH}_2-\text{CH}_3^+$ -Gruppe für jeden C-C-Abstand ohne Anwesenheit des elektrischen Feldes ergeben würde, möge durch die Einwirkung des Feldes nicht geändert werden.

Dann kann man der ungestörten C-C-Schwingungspotentialkurve der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3^+$ -Gruppe das elektrische Potential in der in Abb. 4 gezeigten Weise überlagern. Es resultiert eine durch das elektrische Feld erheblich deformierte Potentialkurve mit stark verkleinerter Dissoziationsenergie. Bei hinreichend hohen Feldstärken kann die Dissoziationsenergie aus dem Schwingungsgrundzustand heraus erfolgen.

Eine ähnliche, nicht-quantenmechanische Betrachtung wurde von HISKES<sup>8</sup> der Berechnung von Molekülpotentialkurven zweiatomiger Molekülonen wie  $\text{H}_2^+$  in hohen elektrischen Feldern zugrunde gelegt. Darüber hinaus gelang es HISKES, quantenmechanisch die Felddissoziation des  $\text{H}_2^+$ -Ions und anderer zweiatomiger Ionen quantitativ zu behandeln.

Da die asymptotischen Potentialkurven, die man mittels der klassischen und der quantenmechanischen Betrachtung findet, übereinstimmen, kann gefolgert werden, daß die klassische Betrachtung den Vorgang der Molekülonen-Felddissoziation qualitativ richtig beschreibt und daß sie auch in der oben beschriebenen Weise auf die Dissoziation der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3^+$ -Gruppe in hohen elektrischen Feldern angewandt werden kann. Eine quantenmechanische Behandlung der C-C-Schwingung dieser Gruppe in einem hohen elektrischen Feld, die wesentlich komplizierter als die der  $\text{H}_2^+$ -Schwingung wäre, ist bisher noch nicht durchgeführt worden.

Es möge nun die Voraussetzung fallengelassen werden, daß die positive Ladung eindeutig an die

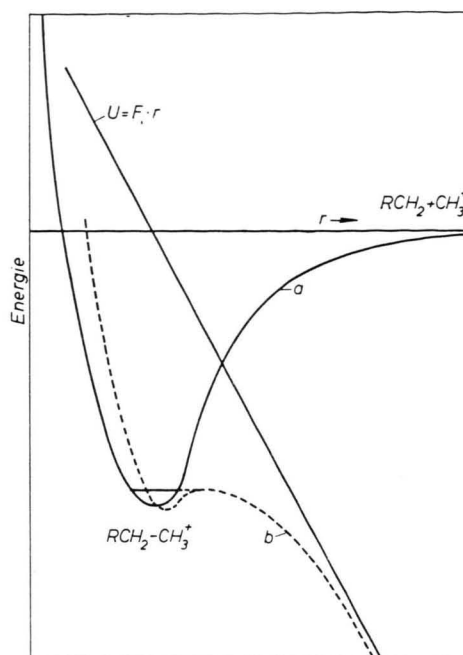


Abb. 4. Potentialkurve für die C-C-Schwingung in der  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_3^+$ -Gruppe eines n-Paraffins; a) ohne elektrisches Feld, b) mit überlagertem elektrischem Feld.

spitzenferne, endständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe fixiert sei. Ohne Anwesenheit des elektrischen Feldes können die Bindungsverhältnisse im Molekülion durch Resonanz mehrerer Ionenzustände beschrieben werden, bei denen sich die positive Ladung jeweils bei verschiedenen C-Atomen des Moleküls befindet. Die Ladungsverteilung ist relativ zum Molekülmittelpunkt symmetrisch. Diese Symmetrie wird durch das elektrische Feld aufgehoben. Infolge der Polarisationswirkung des Feldes ist die Wahrscheinlichkeit viel geringer, daß sich die positive Ladung am spitzennahen Ende des Moleküls befindet als am spitzenfernen Ende.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion (bzw. die ihr proportionale Ladungsdichteverteilung) kann nicht quantitativ angegeben werden; jedoch kann man annehmen, daß diese beim Kohlenstoffatom Nr. (2) einen zwar wesentlich kleineren (aber nicht vernachlässigbaren) Wert als beim Kohlenstoffatom Nr. (1) besitzt.

Es muß daher auch die Dissoziation der C-C-Bindung zwischen Kohlenstoffatom Nr. (2) und Nr. (3) im Molekülion  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3$  betrachtet werden. Die Dissoziationsenergie für diese

<sup>8</sup> J. R. HISKES, Phys. Rev. **122**, 1207 [1961].

Bindung ist (ohne Anwesenheit des elektrischen Feldes) um etwa 28 kcal (Differenz der Ionisierungsenergien des  $\text{CH}_3\cdot$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ -Radikals) kleiner als die Energie für die Abspaltung eines  $\text{CH}_3^+$ -Ions aus dem Mutterion.

Da die Dissoziationsenergie exponentiell in die Geschwindigkeitskonstante eingeht, ist es qualitativ verständlich, daß die Abspaltung einer  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Gruppe trotz der geringen Wahrscheinlichkeit, daß sich die Ladung beim Kohlenstoffatom (2) befindet, häufiger als die Abspaltung einer  $\text{CH}_3^+$ -Gruppe erfolgt.

Schließlich muß noch die Möglichkeit einer Spaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen (3) und (4) oder weiteren C—C-Bindungen des Molekülrestes R betrachtet werden.

Die Energie für den Bruch der  $\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(3)}$ -Bindung ist vergleichbar mit der für den Bruch der  $\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(2)}$ -Bindung. Die kleine Intensität der  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ -Ionen im Feldionisations-Massenspektrum der n-Paraffine ist daher nicht energetisch zu begründen, sondern vermutlich auf den raschen Abfall der Wahrscheinlichkeits-Verteilungsfunktion für die positive Ladung vom  $\text{C}_{(2)}$  zum  $\text{C}_{(3)}$  zurückzuführen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das starke Überwiegen des  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Fragments gegenüber den anderen Fragmenten wahrscheinlich auf den Einfluß zweier entgegengesetzter Effekte zurückzuführen ist, die einen Maximalwert der Fragmentierungswahrscheinlichkeit gerade beim  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Fragment hervorrufen: Die Zunahme der Dissoziationsenergie (im feldfreien Zustand) von der Kettenmitte zum Kettenende und die Abnahme der Wahrscheinlichkeits-Verteilungsfunktion für die positive Ladung vom spitzenfernen Kettenende zur Kettenmitte.

**2. Die Intensität des  $\text{CH}_3^+$ -Ions nimmt mit steigendem Feld stark zu und übersteigt bei hohen Feldstärken schließlich die Intensität des  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Fragments.**

(Als „hohe“ Feldstärken werden solche bezeichnet, bei denen die Intensität der  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Ionen die der Mutterionen um mindestens das Zehnfache übersteigt.)

Bei derart hohen Feldstärken tritt — zumindest bei der Untersuchung der niedrigeren Paraffine — leicht Feldverdampfung des Spitzenmaterials ein, die zu einem Abstumpfen der Emissionsspitze führt.

Daher werden so hohe Feldstärken für normale Analysen im allgemeinen nicht angewandt, zumal der Vorzug des Überwiegens der Mutterionen bei

niedrigen und mittleren Feldstärken im Massenspektrum dann verloren geht.

Es ist jedoch von grundsätzlichem Interesse, daß das  $\text{CH}_3^+$ -Fragment das  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Fragment an Intensität übertreffen kann. Dieser Befund steht nicht im Gegensatz zu dem unter 1. Gesagten, sondern kann dadurch erklärt werden, daß bei „hohen“ Feldern die Molekülpotentialkurven so stark deformiert werden, daß sowohl das  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ - als auch das  $\text{CH}_3^+$ -Ion aus dem Schwingungsgrundzustand des Mutterions heraus abdissoziieren kann.

Die Häufigkeit dieser beiden Dissoziationsprozesse wird bei diesen Feldstärken nur durch die Wahrscheinlichkeits-Verteilungsfunktion der positiven Ladung bestimmt.

**3. Bei niedrigen und mittleren Feldstärken erfolgt die Dissoziation von C—H-Bindungen mit um Größenordnungen kleineren Intensitäten als die Dissoziation von C—C-Bindungen. Bei hohen Feldstärken können sowohl C—C- als auch C—H-Bindungen aufgespalten werden.**

Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ -Ionen aus Heptan, Octan oder Nonan. Die Wasserstoffabspaltung wird durch die Ausbildung der C—C-Doppelbindung energetisch begünstigt. Da die Dissoziationsenergie der C—H-Bindung etwa 17 kcal größer als die der C—C-Bindung ist, liegt die Intensität sämtlicher Fragmente, die durch C—H-Spaltung entstehen, bei niedrigen und mittleren Feldstärken unter 1% der Mutterionenintensität. Doppelbindungen werden auch bei hohen elektrischen Feldern nicht gespalten, da die Deformation der Molekül-Potentialkurven durch das elektrische Feld hierzu nicht ausreicht. (Die Intensität von Fragmenten, die durch Aufspaltung von Doppelbindungen infolge von Sekundärprozessen gebildet werden, liegt unter 0,1% der Mutterionenintensität.)

**4. Die Abspaltung von Fragmenten mit drei oder mehr C-Atomen aus den Mutterionen von Pentan bis Nonan erfolgt nur mit geringer und mit steigender Kohlenstoffzahl des Fragments abnehmender Intensität (Tab. 2) <sup>9</sup>.**

Bei mittleren Feldstärken liegt die Intensität des  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ -Ions (Masse 43) aus Mutterionen von Hexan bis Nonan nur zwischen 1,0 und 3,5%.

<sup>9</sup> Die in diesem Abschnitt beschriebenen Fragmentierungen beziehen sich nicht auf metastabile Zerfallsprozesse, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

Die Intensität des aus Pentan abgespaltenen  $C_3H_7^+$ -Fragments liegt mit 8% der Mutterionenintensität etwas höher als die aus den höheren Paraffinen entstehenden  $C_3H_7^+$ -Ionen, weil es durch Abspaltung eines neutralen Radikals der Masse 29 entsteht. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist die Bildung solcher Fragmentionen aus Hexan und Heptan ebenfalls etwas bevorzugt gegenüber der Bildung von Fragmentionen gleicher Masse, bei denen gleichzeitig größere oder kleinere neutrale Fragmente aus dem Mutterion eliminiert werden. Beispielsweise weist das „Parent-minus-29“-Ion aus Hexan (Massenzahl 57) eine Häufigkeit von 4,6% auf, während die Häufigkeit der aus den übrigen n-Paraffinen entstehenden  $C_4H_9^+$ -Ionen nur zwischen 0,5 und 1,4% liegt. Beim Octan und Nonan wird bevorzugt ein neutrales Bruchstück der Masse 30 abgespalten.

Besonders niedrig ist stets die Intensität der Ionen, die aus den Mutterionen durch Abspaltung einer neutralen  $CH_3$ -Gruppe entstehen.

5. *Außer den innerhalb  $10^{-14}$ – $10^{-13}$  sec gebildeten Fragmentionen entstehen durch metastabile Zerfallsprozesse Ionen, deren Lebensdauer zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-5}$  sec liegt.*

Die bisher angegebenen Fragmentionen erscheinen im Massenspektrum an den Stellen, die genau den Massenzahlen der Fragmente entsprechen. Einige dieser Massenlinien sind zu kleineren Massen hin verbreitert; aus diesen Linienverbreiterungen lassen sich die Lebensdauern der Ionen berechnen. Sie liegen<sup>10</sup> zwischen  $10^{-14}$  und einigen  $10^{-13}$  sec.

Außer diesen Massenlinien findet man andere, die symmetrisch zu kleineren und zu größeren Massen hin relativ stark verbreitert sind. Ihre Intensität beträgt im allgemeinen maximal einige Prozent der Mutterionenintensität.

Diese auch in der Elektronenstoß-Massenspektroskopie bekannten Ionen entstehen durch metastabile Zerfallsprozesse. Sie erscheinen im Massenspektrum mit einer scheinbaren Massenzahl  $m^* = m^2/M$  ( $m$  = Masse des Fragmentions,  $M$  = Masse des Mutterions).

Am intensivsten sind die metastabilen Zerfallsprozesse, bei denen aus dem Muttermolekül ein neutrales Äthylradikal (Masse 29) oder ein neutrales Äthanmolekül (Masse 30) abgespalten wird.

Das Verhältnis  $V_m$  der durch Abspaltung von Fragmenten der Masse 30 bzw. 29 aus den Mutterionen entstehenden Ionen nimmt vom Pentan ( $V_m = 4,5$ ) zum Nonan ( $V_m = 0,22$ ) ab. Die Abspaltung eines Äthanmoleküls aus dem Mutterion ist energetisch begünstigt, da sich im Restion unter Abgabe eines H-Atoms an das abdissoziierende  $C_2H_5$ -Radikal eine C–C-Doppelbindung ausbildet.

Mit geringerer Intensität als die Abspaltung von Fragmenten der Masse 29 und 30 erfolgt ein metastabiler Zerfall unter Abspaltung von neutralen Fragmenten der Masse 43 und 44. Nur beim Nonan übersteigt die Intensität dieser Ionen bei mittleren Feldstärken 1% der Mutterionenintensität.

Mit noch kleinerer Intensität erfolgt ein metastabiler Zerfall unter Abspaltung eines neutralen Fragments der Masse 57.

6. *Die Feldstärke, bei der die Intensität der  $C_2H_5^+$ -Fragmente ebenso groß wie die der Mutterionen wird, nimmt mit steigender Kettenlänge der n-Paraffine ab (siehe Tab. 2).*

Dieser Befund steht mit der Tatsache in Zusammenhang, daß auch die „Einsatzfeldstärken“ für den Gesamtionenstrom vom Methan bis zum Nonan um etwa einen Faktor 2,5 abnehmen. Für das Verhältnis der  $C_2H_5^+$ -Ionen- zur Mutterionenintensität scheint also weniger der Absolutbetrag der Feldstärke als das Verhältnis der Feldstärke zur Einsatzfeldstärke charakteristisch zu sein. Für die n-Paraffine vom Pentan bis zum Nonan liegen die Feldstärken, bei denen die  $C_2H_5^+$ -Intensität gleich der Mutterionenintensität wird, um etwa den Faktor 1,3 bis 1,5 höher als die Einsatzfeldstärken.

Es erscheint daher sinnvoll, beim Vergleich der Feldionisations-Massenspektren verschiedener n-Paraffine ab  $C_5$  nicht den Absolutbetrag der Feldstärke, sondern den Quotienten aus Feldstärke und Einsatzfeldstärke als Kenngröße zu betrachten.

Im gleichen Sinne bezieht sich die oben erwähnte Klassifikation „niedrige“, „mittlere“ und „hohe“ Feldstärken nicht auf die Absolutbeträge der Feldstärken, sondern auf Feldstärken, bei denen die  $C_2H_5^+$ -Intensität entweder viel kleiner, vergleichbar oder viel größer als die Mutterionenintensität ist. Diese Einteilung führt zu einer experimentell besonders leicht zu überprüfenden Kenngröße für vergleichende Untersuchungen an n-Paraffinen. Bei der Untersuchung anderer homologer Reihen organischer Substanzen wird man zu einer vergleichenden Be-

<sup>10</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **16 a**, 505 [1961].

urteilung des Feldstärkebereichs gegebenenfalls das Verhältnis anderer Fragmentionen zu den Mutterionen als Kenngröße benutzen.

7. *Die Summe der am Massenspektrometerrauffänger gemessenen Ionenströme durchläuft mit steigender Feldstärke ein Maximum, während gleichzeitig der von der Spitze emittierte Gesamtionenstrom stetig anwächst.*

Dieser Effekt ist teilweise ionenoptisch bedingt und auf eine Verkleinerung der Transmission auf Grund der Veränderung der Linsenparameter zurückzuführen.

Die Feldstärke wird durch Änderung des positiven Potentials der Spitze oder durch Änderung des Kathodenpotentials variiert. Durch die Änderung der Potentialverteilung wird die Brennweite der elektrostatischen Linse geändert, wodurch sich trotz Nachregelung der Linsen-Mittelelektrode ( $E_2$  in Abb. 1) ihre Abbildungseigenschaften ändern.

Die Abnahme des Ionenauffängerstromes im Verhältnis zum emittierten Gesamtionenstrom oberhalb einer gewissen Feldstärke wird noch verstärkt durch den Einfluß, den das Feld auf die Winkelverteilung der feldemittierten Ionen ausübt. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung über die Feldstärkeabhängigkeit der Winkelverteilung feldemittierter Ionen von J. DAHMEN und einige ionenmikroskopische Beobachtungen von P. SCHULZE berichtet werden.

8. *Die Intensitätsverteilung der Linien des Massenspektrums hängt von der Form der Emissionspitze ab.*

Manchmal gelingt es, die Intensität einer Massenlinie bei guter Justierung von Spitze und Linse und guten Vakuumbedingungen über mehrere Minuten auf  $\pm 3\%$  konstant zu halten. Wiederholt man jedoch das Massenspektrum einer Substanz in Abständen von beispielsweise mehreren Stunden, so ergibt sich oft eine recht unterschiedliche Intensitätsverteilung der verschiedenen Massenlinien.

Dies steht zweifellos im Zusammenhang mit Änderungen der Adsorptionsschichten auf der Spitze sowie mit Änderungen der makroskopischen Form und der Mikrostruktur der Spitze.

Wie bereits erwähnt, ist die relative Intensität der Fragmentionen empfindlich von der Feldstärke abhängig. Da das Massenspektrometer einen gewissen Winkelbereich der Spitzenemission erfaßt und sich die Feldstärke als Funktion des Winkels zum Spitzenmittelpunkt bei verschiedenen makroskopischen Spitzenformen in verschiedener Weise ändert<sup>11, 12</sup>, wird die Intensitätsverteilung der Massenlinien von der makroskopischen Spitzenform abhängig. Diese Abhängigkeit dürfte jedoch wegen der Kleinheit des effektiv erfaßten Winkelbereichs der Ionenemission relativ gering sein im Vergleich zur Abhängigkeit der Ionenintensitätsverteilung von der Mikrostruktur der Oberfläche. Insbesondere auf Wolframspitzen können scharfe Wolframoxymikrokristallite gebildet werden, wie durch Untersuchungen von DRECHSLER und SCHMIDT<sup>13</sup> gezeigt wurde. Hierdurch weicht die Feldstärkeverteilung in unmittelbarer Nähe der Spitzenoberfläche erheblich von derjenigen ab, die man auf Grund der makroskopischen Form der Spitze berechnet. Bei Platinspitzen sind die Unterschiede der Mikrostruktur weniger ausgeprägt als bei Wolframspitzen, und daher ist die Konstanz der Ionen-Intensitätsverteilung an Platinspitzen besser als an Wolframspitzen.

Die unter Punkt 9. und 10. zusammengefaßten Beobachtungen sollen der Klärung der Frage dienen, ob die  $C_nH_{2n+1}$ -Fragmente der n-Paraffine, insbesondere das intensive  $C_2H_5$ -Fragment durch einen feldinduzierten Zerfall in der Gasphase unmittelbar vor der Spitzenoberfläche oder durch eine Oberflächenreaktion und anschließende Desorption der feldionisierten Radikale entstehen.

9. *Die Massenspektren der an Gold- und Platinspitzen feldionisierten n-Paraffine sind sehr ähnlich.*

Wenn die Molekülfragmente durch chemische Reaktionen an der Oberfläche der Emissionsspitzen entstehen würden, würde man eine starke Abhängigkeit von der Art des Spitzenmaterials erwarten; beispielsweise sollte die katalytische Aktivität von Gold- und Platinspitzen für die Zersetzung der n-Paraffine nicht völlig gleichartig sein. Wie jedoch aus Abb. 2 hervorgeht, sind die Feldionisations-Massenspektren von Hexan, Heptan und Octan an

<sup>11</sup> M. DRECHSLER u. E. HENKEL, Z. angew. Phys. **6**, 341 [1954].

<sup>12</sup> W. P. DYKE, J. K. DOLAN u. W. W. TROLAN, J. Appl. Phys. **24**, 570 [1953].

<sup>13</sup> W. SCHMIDT, Dissertation, Freie Universität Berlin 1962.



diesen beiden Spitzenmaterialien sehr ähnlich. Dies ist eines der Argumente dafür, daß die  $C_nH_{2n+1}$ -Fragmente der n-Paraffine durch Felddissoziation und nicht durch Oberflächenreaktionen entstehen.

Ein weiteres Argument dafür, daß die Fragmente nicht durch oberflächenkatalysierte chemische Reaktionen entstehen, liegt darin, daß bei niedrigen und mittleren Feldstärken im Feldionisations-Massenspektrum sämtlicher n-Paraffine von  $C_3$  bis  $C_9$  immer das  $C_2H_5^+$ -Ion als Hauptspaltprodukt erscheint. Im Falle einer Oberflächenreaktion wäre nicht zu erwarten, daß bei einer größeren Zahl verschiedener Substanzen immer das gleiche Hauptspaltprodukt gebildet wird.

Schließlich spricht auch die starke Zunahme der Fragmentionen, insbesondere der  $C_2H_5^+$ - und  $CH_3^+$ -Ionen, mit steigender Feldstärke mehr für einen Dissoziations-Feldeffekt als für eine normale chemische Oberflächenreaktion.

Bei niedrigen Feldstärken gelangt ein großer Bruchteil von neutralen Molekülen aus der Gasphase auf die Spitze, ohne ionisiert zu werden. Bei hohen Feldstärken wird jedoch der größte Teil der Moleküle vor Erreichen der Spitzenoberfläche ionisiert. In die Spitzenmitte gelangt nur eine kleinere Zahl von Molekülen, die durch Diffusion über den Schaft der Spitze dorthin wandern. Bei steigender Feldstärke sollte also die Zahl der mit der Katalysatorfläche in Kontakt kommenden Moleküle kleiner werden und damit das Verhältnis der Fragmente zu den Muttermolekülen abnehmen, falls die Fragmente durch Oberflächenreaktionen gebildet würden.

Der gegenteilige Befund bestätigt, daß die Fragmentionen durch Felddissoziation gebildet werden.

**10. Die Fragmentionenverteilung der n-Paraffine wird durch „Vergiftung“ der Spitzenoberfläche nicht wesentlich verändert.**

Oberflächenreaktionen werden durch Vergiftung des Katalysators stark beeinflusst. Um diesen Einfluß zu untersuchen, wurde durch einen relativ hohen Wasserdampfdruck in der Ionenquelle eine multimolekulare Adsorptionsschicht auf der Spitze erzeugt. Nur eine sehr kleine Menge Heptan wurde

in die Ionenquelle eingelassen. Die Fragmentverteilung des Heptans im Massenspektrum dieser Heptan-Wassermischung entsprach im wesentlichen der Fragmentverteilung im Massenspektrum des reinen Heptans. Auch hieraus kann geschlossen werden, daß die Fragmente der n-Paraffine nicht durch katalytische Reaktionen, sondern durch Felddissoziation entstehen.

Dies schließt jedoch nicht aus, daß in den Feldionisations-Massenspektren anderer Gruppen organischer Verbindungen unter Umständen Dissoziationsprodukte zu finden sein werden, die auf Oberflächenreaktionen zurückzuführen sind.

### Schlußbemerkung

Die Feldionisations-Massenspektren verzweigter Paraffine wurden bisher noch nicht systematisch untersucht; jedoch zeigen die bisher aufgenommenen Massenspektren verzweigter Paraffine, daß ebenso wie bei den Elektronenstoß-Massenspektren die Stabilität der Mutterionen mit dem Grad der Verzweigung abnimmt. Ein Beispiel hierfür ist die geringe Intensität des Mutterions im Vergleich zur Intensität der Fragmentionen im Feldionisations-Massenspektrum des Neopentans<sup>10</sup>.

Weitere Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Einwirkung hoher elektrischer Felder auf organische Moleküle lassen sich aus den Feldionisations-Massenspektren anderer homologer Reihen ableiten.

Über die Ergebnisse der bereits untersuchten homologen Reihe der Alkohole von  $C_1$  bis  $C_7$ , die noch bis  $C_{18}$  fortgesetzt werden soll, sowie über die laufenden Untersuchungen über die n-Paraffine von  $C_{10}$  bis  $C_{19}$  und die Amine von  $C_1$  bis  $C_{16}$  soll in späteren Mitteilungen berichtet werden.

Herrn Dipl.-Phys. P. SCHULZE danke ich für die Überprüfung der Spektren der n-Paraffine von  $C_1$  bis  $C_9$  mit einem Feldionisations-Massenspektrometer von ähnlicher Bauart wie das für diese Untersuchungen benutzte Gerät. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen.