

Über einige durch negative Ionen in Alkoholen ausgelöste Ionen-Molekül-Reaktionen*

Von L. von TREPKA

Aus dem I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg
(Z. Naturforsch. 18 a, 1122—1124 [1963]; eingegangen am 18. Juli 1963)

Mit Hilfe eines Massenspektrometers wurden Ionen-Molekül-Reaktionen an einigen Alkoholen beobachtet, die durch negative Ionen ausgelöst werden. Dabei kommt es zu Reaktionen der allgemeinen Gleichung $\text{ROH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{RO}^- + \text{H}_2\text{O}$. Aus der Energiebilanz lassen sich Aussagen über die Elektronenaffinität machen.

Bei der Untersuchung über die Bildung negativer Ionen in Alkoholen und Kohlenwasserstoffen durch Elektronenresonanzefangprozesse, wie sie am hiesigen Institut an anderen Gasen schon seit längerer Zeit durchgeführt werden, wurden einige Ionen-Molekül-Reaktionen gefunden. Reaktionen ähnlicher Art mit negativen Ionen haben schon^{1—3} beobachtet.

Ionen-Molekül-Reaktionen mit positiven Ionen sind schon seit langem in größerer Zahl bekannt. Eine Zusammenstellung solcher Arbeiten findet man bei⁴. Bei den hier aufgezeigten Prozessen reagiert ein neutrales Molekül beim Zusammenstoß mit einem negativen Ion unter Bildung eines neuen stabilen negativen Ions und eines neutralen Moleküls:



Für den angegebenen Prozeß lautet die einfachste Energiebilanz:

$$EA(\text{A}) \geq EA(\text{C}) + D(\text{A} - \text{B}) - D(\text{B} - \text{C}).$$

Sind die Dissoziationsenergien und die Elektronenaffinität des primären Ions bekannt, so läßt sich demnach die Elektronenaffinität des sekundären Ions abschätzen.

Aus dem Intensitätsverhältnis des sekundären zum primären Ion läßt sich der Wirkungsquerschnitt der Reaktion berechnen gemäß:

$$WQS = \frac{I_s}{I_p} \frac{1}{n x},$$

wo $I_{s,p}$ die Intensitäten der Ionen, n die Zahl der Teilchen in der Volumeneinheit und x der Stoßweg der Ionen ist.

¹ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. 31, 1426 [1959].

² A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, Chemical Effects of Nuclear Transform., Intern. Atomic Energy Agency, Wien 1961.

³ T. R. HOGNESS u. R. W. HARKNESS, Phys. Rev. 32, 784 [1928].

⁴ M. PAHL, Ergeb. exakt. Naturwiss. 34 [1962].

Apparatur

Die Messungen wurden auf einem CH3-Gerät der Atlas-Werke Bremen durchgeführt. Der Vakuumteil ist ausheizbar, so daß sich ein Vakuum von 10^{-6} bis 10^{-7} Torr erzielen läßt. Die recht geringen Ströme der sekundären Ionen werden mit einem offenen 18-stufigen Sekundärelektronenvervielfacher als Ionenauflänger nachgewiesen. Bei einer Verstärkung von 10^7 — 10^8 lassen sich Ströme von 10^{-18} Amp. nachweisen. Eine ausführliche Beschreibung findet sich an anderer Stelle^{5—7}.

Meßverfahren

Die primären negativen Ionen wurden durch Elektronenresonanzefangprozesse erzeugt, die in einer besonderen Untersuchung näher studiert wurden⁷. Durch Stöße mit neutralen Teilchen noch in der Ionisierungskammer und anschließende Reaktion entstanden die sekundären Ionen. Diese wurden dann durch eine Spannung von einigen Volt in das Trennrohr des Massenspektrometers gezogen und nach Massen getrennt registriert. Es wurden Kurven der Ionenströme in Abhängigkeit der Elektronenenergie aufgenommen, um eine eindeutige Zuordnung der Reaktionsprodukte zur Art der stoßenden Ionen zu bekommen. Bei der Messung der kritischen Elektronenenergie wurde die sogenannte konventionelle Meßmethode ohne Retardierungspotential im Elektronenweg verwendet^{5, 6, 8}. Man erhält zwar eine breite Energieverteilung der Elektronen, die das Primärion erzeugen, die Ausbeute an primären Ionen ist aber weitaus größer. Absolute Werte, z. B. für die Appearance-Potentiale, wurden durch Vergleichsmessungen über die Entstehung von CS^- aus CS_2 erhalten^{5, 7}. In die obige Abschätzung der Elektronenaffinität geht das Appearance-Potential nicht ein. Die Identifizie-

⁵ K. KRAUS, Z. Naturforsch. 16 a, 1378 [1961].

⁶ K. KRAUS, Diplomarbeit, Physikalisches Staatsinstitut Hamburg 1963.

⁷ L. v. TREPKA, Diplomarbeit, Physikalisches Staatsinstitut, Hamburg 1963.

⁸ H. NEUERT, Ergeb. exakt. Naturwiss. 29 [1956].



rung der Reaktionsprodukte ist einfach, wenn wie bei den hier untersuchten Prozessen die primären und sekundären Ionen ein und demselben Gas entstammen. Die Ausbeute der sekundären Ionen wächst dann quadratisch mit dem Gasdruck, so daß zur Feststellung solcher Reaktionen Messungen bei verschiedenen Gasdrucken durchgeführt werden müssen. Die dabei erforderliche Messung der Gasdrücke ist an anderer Stelle beschrieben worden⁷. Die Resonanzkurven des primären und des sekundären Ions müssen in ihrer Form und in dem Appearance-Potential übereinstimmen.

Meßergebnisse

Es wurden Untersuchungen an einigen Alkoholen (vom Methanol bis zu den Butanolen) durchgeführt. In allen Fällen wurden Reaktionen der gleichen Art beobachtet. In allen Fällen stimmen Appearance-Potential und Peakform der Reaktionsprodukte mit Potential und Peakform der in großer Intensität primär gebildeten OH^- -Ionen überein (Abb. 1 – 3, Tab. 1). Es ist also anzunehmen, daß die Reaktionen durch Stöße von OH^- -Ionen ausgelöst werden. Wie aus Abb. 1 – 3 hervorgeht, entstehen in allen

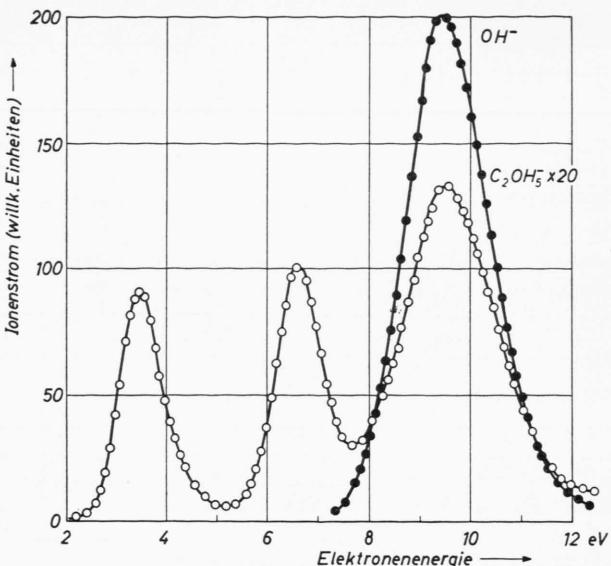


Abb. 2. Ionen-Molekülreaktion in Äthanol.

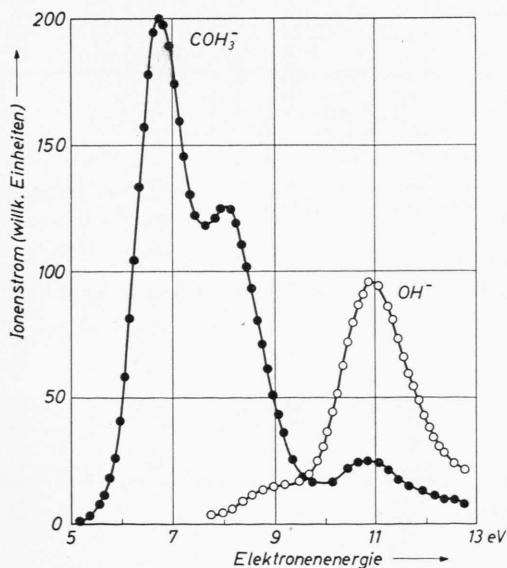


Abb. 1. Ionen-Molekülreaktion in Methanol.

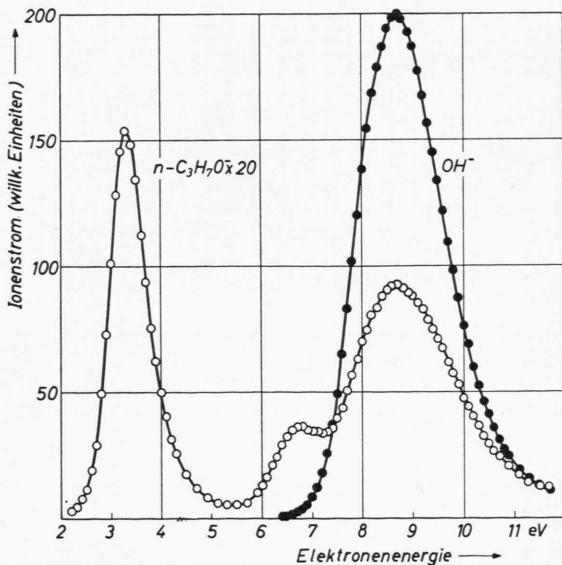


Abb. 3. Ionen-Molekülreaktion in n-Propanol.

Alkoholen negative Ionen der Art $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^-$, und zwar durch Elektronenresonanzeinfang oder aber auch durch sekundäre Molekülreaktionen; die ersten beiden Intensitätsmaxima entstehen aus Elektronenresonanzeinfang, das 3. Maximum entstammt jeweils einer Molekülreaktion. Das läßt sich bestätigen, wenn man dem Methanol – mit einer geringen OH^- -Ausbeute – größere Mengen i-Propanol, in dem OH^- -Ionen primär in großer Zahl gebildet wer-

Tab. 1. Appearance-Potentiale primärer und sekundärer Ionen ($\pm 0,3$ V).

Gas	$A P(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^-)$	$A P(\text{OH}^-)$ (Volt)
Methanol	9,6	9,7
Äthanol	7,7	7,8
n-Propanol	7,0	7,2
i-Propanol	7,6	7,6

den, zusetzt. Es entstehen dann CH_3O^- -Ionen bei der Energie des OH^- aus dem i-Propanol. Durch einen einfachen Ladungsaustausch von OH^- -Ionen zu $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^-$, wie er z. B. von ^{9, 10} beschrieben wird, können die $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^-$ -Ionen nicht entstehen, da das Radikal $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$ nicht in genügender Intensität frei auftritt. Vermutlich liegt daher eine Reaktion der Art:



vor, wo R ein Alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ mit $n \leq 4$ darstellt.

Aus der angegebenen Energiebilanz lassen sich untere Grenzwerte für die Elektronenaffinität des RO angeben:

$$EA(\text{RO}) \geq EA(\text{OH}) + D(\text{RO} - \text{H}) - D(\text{H} - \text{OH}).$$

Die Energien auf der rechten Seite der Gleichung sind bekannt ^{11, 12}. Vergleicht man die so erhaltenen Werte für $EA(\text{RO})$ mit denen, die aus dem direkten Elektronenresonanzeinfangprozeß abgeschätzt wur-

den ⁷, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung (Tab. 2), dabei soll EA_p die aus den Elektronenresonanzeinfangprozessen abgeschätzte Elektronenaffinität und EA_s die aus den Molekülreaktionen hergeleitete bedeuten. Man sieht, daß sich für die betrachteten Alkohole fast die gleiche Elektronenaffinität ergibt, woraus man schließen kann, daß der Alkylrest nur von geringem Einfluß auf die Reaktion und die Elektronenanlagerung ist.

Die Wirkungsquerschnitte der Ionen-Molekülreaktionen können aus dem Verhältnis der Ionenintensitäten berechnet werden, die für einen Gasdruck $p = 2,1 \cdot 10^{-4}$ Torr gemessen worden sind. Der Stoßweg in der Quelle beträgt etwa 0,4 cm. Die so errechneten Werte sind der Tab. 2 beigefügt. Speziell für Methanol erhält man einen recht hohen Wirkungsquerschnitt.

Um nachzuprüfen, ob vielleicht das Ion O^- mit dem Alkoholmolekül reagiert, wie es ^{1, 2} bei anderen Stoffen angegeben haben, wurde den Alkoholen CO_2 zugesetzt, das bekanntlich O^- aus Elektronenresonanzeinfängen in größerer Intensität liefert. Es ließen sich aber keine Sekundärionen bei den besonderen Elektronenenergien nachweisen, bei denen gerade O^- aus CO_2 gebildet wird ⁶.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. NEUERT für die Unterstützung dieser Arbeit und die zahlreichen Diskussionen herzlich danken. Ebenfalls danke ich dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Alkohol	sek. Ion	D eV	$E A_s$ eV	$E A_p$ eV	$W Q S$ 10^{-15} cm^2
Methanol	CH_3O^-	4,3	1,3	1,5	76
Äthanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	4,3	1,3	1,7	10
n-Propanol	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$	4,4	1,4	1,8	8,7
i-Propanol	$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$	4,3	1,3	1,7	4,9
n-Butanol	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$	4,4	1,4	—	6
i-Butanol	$\text{i-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$	4,4	1,4	—	15
s-Butanol	$\text{s-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$	4,4	1,4	—	3
t-Butanol	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$	4,4	1,4	—	2

Tab. 2. Elektronenaffinitäten und Wirkungsquerschnitte aus Ionen-Molekülreaktionen.

⁹ K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Z. Naturforschg. **16a**, 1385 [1961].

¹⁰ K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Proc. 5. Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases, München 1961.

¹¹ H. O. PRITCHARD, Chem. Rev. **52**, 529 [1953].

¹² R. R. BERNECKER u. F. A. LONG, J. Phys. Chem. **65**, 1565 [1961].