

## NOTIZEN

# Die Periodizitäten in den Häufigkeitsverteilungen der positiv und negativ geladenen vielatomigen Kohlenstoffmolekülonen $C_n^+$ und $C_n^-$ im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden \*

Von H. HINTENBERGER, J. FRANZEN und K. D. SCHUY

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforsch. **18 a**, 1236–1237 [1963]; eingeg. am 10. Oktober 1963)

1. Vor mehreren Jahren<sup>1, 2</sup> haben wir über vielatomige positive Molekülonen des Kohlenstoffs berichtet, die im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden entstehen und die in einem doppelfokussierenden Massenspektrographen beobachtet werden konnten. Über den damaligen Nachweis von  $C_n^+$ -Ionen bis  $n=28$  hinaus konnten wir in der Zwischenzeit Molekülonen bis zu  $n=34$  nachweisen<sup>3, 4</sup>. Die Häufigkeit dieser Ionen nimmt mit zunehmender Atomzahl  $n$  schnell ab (siehe Abb. 1 \*). Dieser Abnahme sind zwei verschiedene Häufigkeitsperioden überlagert. Die Abb. 2 zeigt in der Kurve für  $C_n^+$  diese beiden Perioden sehr deutlich. Im Bereich von  $n=1$  bis 9 erscheint eine Zweierperiode, wobei die Ionen mit ungeradem  $n$  häufiger sind als die ihnen benachbarten Ionen. Für Ionen mit  $n > 9$  tritt eine Viererperiodizität auf. Hier sind diejenigen Ionen besonders häufig, deren Atomzahl  $n$  gleich  $4r+2$  ist ( $r$ =beliebige ganze Zahl  $\geq 2$ ), während die Ionen mit  $n=4r+1$  besonders selten sind. Diese Beobachtungen sind inzwischen auch von anderen Autoren bestätigt worden<sup>5–8</sup>.

2. Im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden treten außer positiven gleichzeitig auch negative Molekülonen auf. Wir konnten  $C_n^-$ -Ionen bis  $n=33$  beobachten. Abb. 1 zeigt solche Spektren. Die Häufigkeitsverteilung ist in der Kurve für  $C_n^-$  der Abb. 2 wiedergegeben. Auch hier zeigt sich für  $n \leq 9$  eine andere Gesetzmäßigkeit als für  $n > 9$ . Für  $n \leq 9$  treten Ionen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen häufiger auf als die benachbarten Ionen mit einer ungeraden Anzahl. Für  $n > 9$  dagegen treten Ionen mit ungeradem  $n$  stets häufiger auf als den Mittelwerten der Häufigkeiten der beiden benachbarten Ionenarten mit

geradem  $n$  entspricht. Für größere Atomzahlen ( $n > 13$ ) ist dieser alternierenden Häufigkeitsverteilung mit der Periode 2 ein Häufigkeitswechsel mit der Periode 4 überlagert, wobei die Ionenarten mit  $n=4r+1$  Häufigkeitsmaxima, die Ionenarten mit  $n=4r$  Häufigkeitsminima aufweisen.

Die in Abb. 2 durch die ausgezogenen Kurven gezeigten relativen Häufigkeiten wurden als Mittelwerte aus einer größeren Anzahl verschieden exponierter Spektren gewonnen; die gestrichelte Verlängerung stützt sich jedoch nur auf eine sehr lang exponierte Aufnahme und ist daher mit einem wesentlich größeren Fehler behaftet als der stark ausgezogene Teil.

$C_n^-$ -Ionen bis zu  $n=10$  im Hochfrequenzfunken wurden auch von HICKAM und SWEENEY<sup>9</sup> beobachtet. Auf ihren Spektren sind ebenfalls die Linien geradzahlgiger Ionen stärker geschwärtzt als die der Ionen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen. Diese Bevorzugung der Komplexe mit geraden Atomzahlen bei negativ geladenen Ionen wurde schon von HONIG<sup>10</sup> beobachtet, der  $C_n^-$ -Ionen bis zu  $n=8$ , die aus erhitztem Graphit abdampfen, nachgewiesen hat. Mit einer Elektronenanlagerungsionenquelle haben ARDENNE, STEINFELDER und TÜMLER<sup>11</sup> im Massenspektrum des Coronens neben negativen Kohlenwasserstoffmolekülonen auch  $C_n^-$ -Ionen in starker Intensität bis zu  $n=24$ , und mit wesentlich schwächerer Intensität bis zu  $n=48$ , nachweisen können. Die  $C_n^-$ -Linien stellen jeweils den Anfang einer Serie von  $C_xH_y$ -Linien im Massenspektrum dar, wobei die Gruppen mit einer geraden Anzahl von C-Atomen intensiver auftreten.

3. Die Spektren der positiven und negativen Molekülonen wurden am gleichen Massenspektrographen nach MATTAUCH-HERZOG erzeugt. Die gepulste Spannung eines konventionellen Hochfrequenzgenerators lag an zwei Elektroden aus Spektralgraphit, wobei die eine als zylindrischer Stift, die andere als durchbohrtes Scheibchen ausgebildet war, so daß der Funken zwischen dem Ende des Stiftes und dem Rand der Scheibenbohrung übergehen konnte. Zum Ionennachweis wurden Q2-Platten verwendet, die bei 20 °C zwei Minuten lang in ID 13-Entwickler behandelt wurden. Die Linienschwärzungen wurden mit einem Mikrophotometer gemessen. Um aus den Linienschwärzungen die Häufig-

\* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im September 1963 in Hamburg.

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

<sup>2</sup> E. DÖRNBURG, D 77 Mainz 1960.

<sup>3</sup> J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **16 a**, 535 [1961].

<sup>4</sup> K. D. SCHUY, D 77 Mainz 1963.

<sup>5</sup> N. SASAKI, Mass Spectroscopy, Japan, No. 12, p. 69 (1959).

<sup>6</sup> W. L. BAUN u. D. W. FISCHER, J. Phys. Chem. **35**, 1518 [1961].

<sup>7</sup> R. G. FITZSIMMONS, W. FLETCHER u. R. TUSHINGHAM, Mass Spectrometry Conference New Orleans, 1962, paper No. 74.

<sup>8</sup> W. L. BAUN, F. N. HODGSON u. M. DESJARDINS, J. Chem. Phys. **38**, 2787 [1963].

\* Abb. 1 und 2 auf Tafel S. 1236 a.

<sup>9</sup> W. M. HICKAM u. G. G. SWEENEY, Rev. Sci. Instrum. **34**, 783 [1963].

<sup>10</sup> E. HONIG, J. Chem. Phys. **22**, 126 [1954].

<sup>11</sup> M. v. ARDENNE, K. STEINFELDER u. R. TÜMLER, Angew. Chem. **73**, 136 [1961].



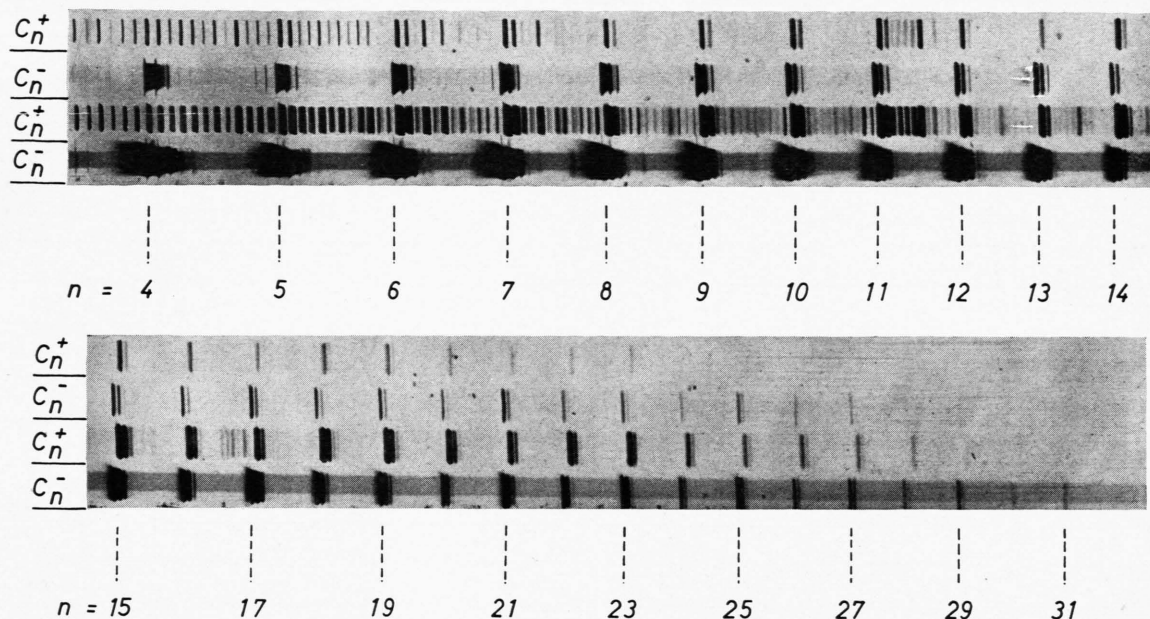


Abb. 1. Reproduktion eines  $C_n$ -Massenspektrums, welches mit dem Hochfrequenzfunken zwischen zwei Graphitelektroden erzeugt wurde. Es wurden abwechselnd die Spektren positiver und negativer Ionen aufgenommen. Die beiden unteren Aufnahmen sind um den Faktor 10 stärker exponiert als die beiden oberen.

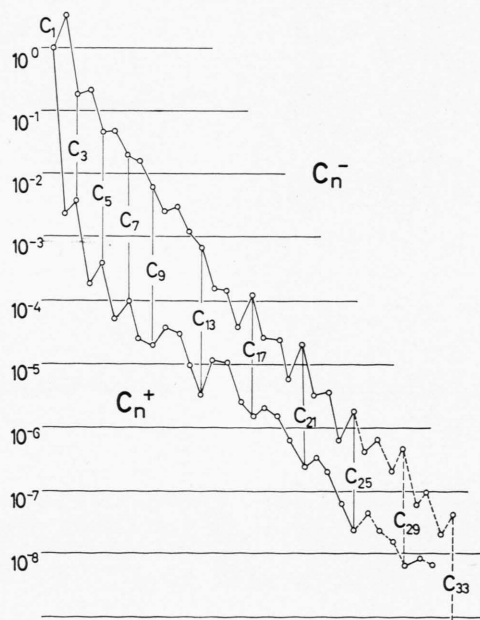


Abb. 2. Verlauf der unkorrigierten Häufigkeiten positiv und negativ geladener Kohlenstoffmolekülonen im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden.

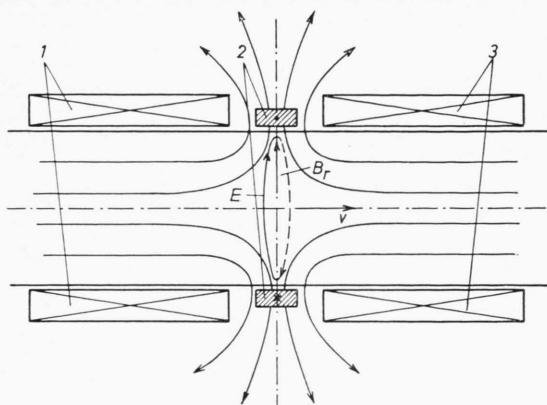


Abb. 1. Prinzip der Plasmakanone.

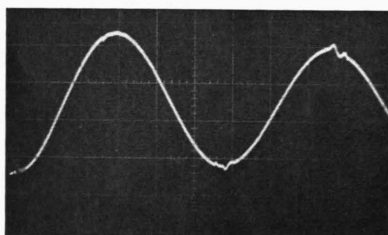


Abb. 2. Verlauf der zeitlichen Stromänderung in der  $\Theta$ -Spule. 0,1 Torr  $H_2$ , Zeitbasis 2  $\mu\text{sec}/\text{cm}$ .

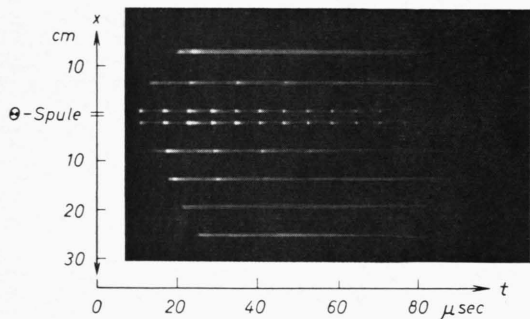


Abb. 3.

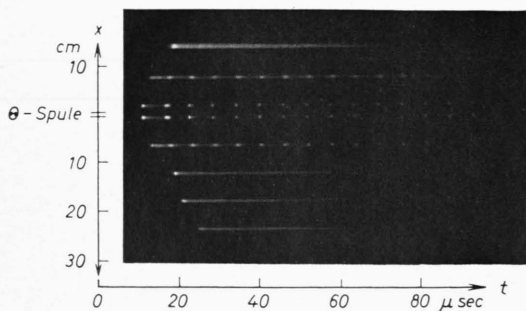


Abb. 4. Side-on-Trommelkameraaufnahmen mit (Abb. 3) und ohne (Abb. 4) Cusp- und Führungsfeld; 0,1 Torr  $H_2$ .

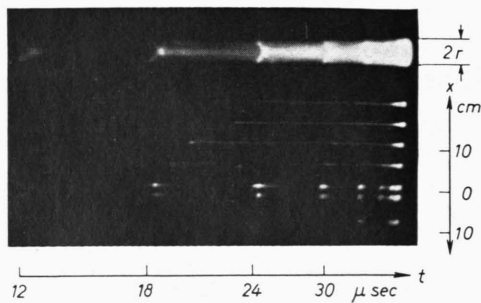


Abb. 5. Gleichzeitige side-on/end-on-Aufnahme einer Entladung mit gemeinsamer Zeitbasis; 0,1 Torr  $H_2$ .

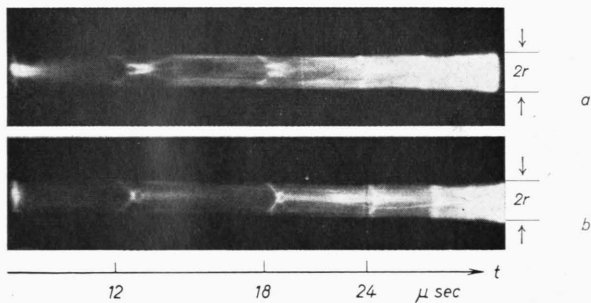


Abb. 6. Einfluß des Führungs- und Cusp-Feldes auf die Entladung (end-on-Aufnahmen); 0,1 Torr  $H_2$ . a) ohne Feld; b) mit Feld.

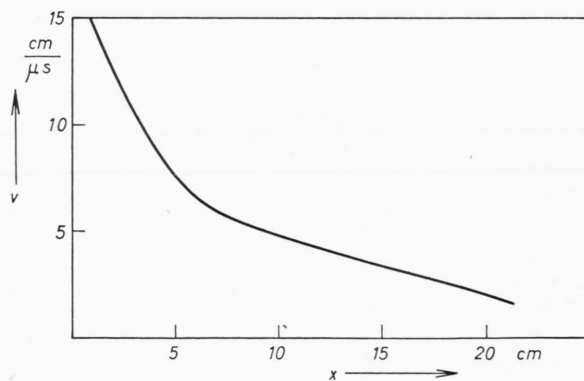


Abb. 7. Verlauf der Leuchtfrontgeschwindigkeit  $v$  des in der dritten Halbperiode ausgestoßenen Plasmoids als Funktion des Abstandes  $x$  vom Ort der  $\Theta$ -Spule.



keiten zu bestimmen, muß die Form der Schwärzungskurve für jede Platte ermittelt werden; sodann müssen Korrekturen für die Massenabhängigkeit von Linienbreite und effektiver Linienlänge und photographischer Empfindlichkeit angebracht werden. Da es hier jedoch lediglich auf den charakteristischen Verlauf der Kurven ankommt, werden in Abb. 2 nur die unkorrigierten Ionenhäufigkeiten wiedergegeben. Die Korrekturen würden zur Folge haben, daß die Häufigkeitskurven weniger steil mit zunehmendem  $n$  abfallen. Dadurch würden die Häufigkeiten für die  $C_{25}$ -Ionen im Vergleich zu den  $C_1$ -Ionen etwa um 2 bis 3 Größenordnungen angehoben.

4. Die in Abb. 2 wiedergegebenen Häufigkeitsverhältnisse sind nicht konstant. Der Abfall der Kurven kann durch verschiedene Versuchsbedingungen geändert werden, wobei jedoch in allen Fällen die Periodizität erhalten bleibt. So variiert z. B. der genaue Kurvenverlauf etwas mit der angelegten Beschleunigungsspannung der Ionen<sup>12</sup>. Außerdem beeinflusst die Elektrodenform den Häufigkeitsabfall. So erscheinen z. B. bei Verwendung von zwei Stiftelektroden die  $C_2^+$ -Ionen stets häufiger als die  $C_3^+$ -Ionen, während bei Verwendung einer Stiftelektrode und einer durchbohrten Scheibe die Verhältnisse umgekehrt sind<sup>13</sup>. Auch die Entladungsform beeinflusst den Häufigkeitsabfall. Im Gleichstromabreißfunken erfolgt der Abfall der Häufigkeiten mit zunehmendem  $n$  sehr viel rascher als beim Hochfrequenzfunken, so daß in diesem Fall  $C_n^+$ -Ionen bisher nur bis  $n=11$  beobachtet werden konnten<sup>4</sup>. Bei Verwendung von Graphitelektroden bleibt jedoch der charakteristi-

sche Häufigkeitswechsel als Funktion der Atomzahl trotz der Variationen der Versuchsbedingungen stets erhalten. Auch bei Verwendung von Diamantelektroden<sup>2, 8, 14</sup> und beim Verfunken von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>15</sup> wird der gleiche periodische Häufigkeitswechsel beobachtet. Nur bei amorphem Kohlenstoff waren die charakteristischen Häufigkeitsperioden nicht mehr nachweisbar<sup>8, 14</sup>.

5. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß auch doppelt geladene Kohlenstoffkomplexe  $C_n^{++}$  im Funken beobachtet wurden. Soweit Häufigkeitsbestimmungen möglich waren, erwiesen sich für Molekülkomplexe Ionen mit  $n=4r-1$  als bevorzugt<sup>16</sup>.

6. Offensichtlich hängt die Häufigkeitsverteilung der  $C_n$ -Molekülionen mit ihrer Struktur zusammen, und das verschiedene Verhalten der Ionen mit  $n \leq 9$  und  $n > 9$  deutet auf eine Verschiedenheit im Aufbau der  $C_n$ -Moleküle hin. Der in den Massenspektren beobachtete periodische Häufigkeitswechsel sowohl der  $C_n^+$ - als auch der  $C_n^{++}$ -<sup>16</sup> und der  $C_n^-$ -Ionen zeigt eine Reihe von Merkmalen, die einen Zusammenhang mit den Eigenschaften erkennen lassen, welche sich aus Kohlenstoffmolekülmodellen ergeben, die von PITZER und CLEMENTI näher untersucht wurden<sup>17, 18</sup>. Die Periode 2 bis zu  $n=9$  läßt sich aus dem Modell gestreckter Ketten, die Periode 4 für  $n > 9$  aus dem Modell monozyklischer Ringe verstehen. In einer späteren Arbeit soll auf die Frage der Deutung des beobachteten Häufigkeitswechsels auf Grund der Struktur der  $C_n$ -Komplexe näher eingegangen werden.

<sup>12</sup> J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **18a**, 407 [1963].

<sup>13</sup> In der Arbeit von DÖRNNENBURG und HINTENBERGER<sup>1</sup> wurde angegeben, daß  $C_{19}^+$  etwas häufiger erscheint als  $C_{18}^+$ . Von den anderen Autoren wurde jedoch in den späteren Arbeiten  $C_{18}^+$  stets mit größerer Häufigkeit gefunden als  $C_{19}^+$ . Die Sichtung unserer alten photographisch aufgenommenen Spektren ergibt, daß auch hier stets die  $C_{18}^+$ -Linie stärker geschwächt ist als die für  $C_{19}^+$ . Die Häufigkeitsangabe in der erwähnten Arbeit stützte sich jedoch bis zu  $C_{19}^+$  auf elektrometrische Messungen, wobei die Intensitäten für die Ionenarten  $C_{18}^+$  und  $C_{19}^+$  gerade an der Grenze der elektrometrischen Nachweisempfindlichkeit lagen. Offenbar war damals der Meßfehler größer als angenommen.

Die größere Häufigkeit von  $C_{19}^+$  dürfte deshalb nicht reell sein.

<sup>14</sup> F. N. HODGSON, M. DESJARDINS u. W. BAUN, Mass Spectrometry Conference San Francisco 1963, Paper No. 78.

<sup>15</sup> N. F. HODGSON, M. DESJARDINS u. W. BAUN, J. Phys. Chem. **67**, 1250 [1963].

<sup>16</sup> E. DÖRNNENBURG, H. HINTENBERGER u. J. FRANZEN, Z. Naturforsch. **16a**, 532 [1961].

<sup>17</sup> K. S. PITZER u. E. CLEMENTI, J. Amer. Chem. Soc. **81** (III), 4477 [1959].

<sup>18</sup> S. J. STRICKER u. K. S. PITZER, Energy Calculations for Polyatomic Carbon, to be published in „Molecular Orbitals in Chemistry“. Edited by B. PULLMAN and PER-OLAV LÖWDIN, Academic Press, New York.

## Elektrodenlose Drei-Spulen-Plasmakanone

Von W. HERTZ, A. KOLLER, A. MICHEL und H. SCHINDLER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG,  
Erlangen

(Z. Naturforsch. **18a**, 1237—1238 [1963]; eingeg. am 20. September 1963)

Bei den elektrodenlosen Plasmakanonen erfolgt im Prinzip die Beschleunigung durch die LORENTZ-Kraft, welche aus der Wechselwirkung eines induzierten azi-

mutalen Plasmastromes mit der Radialkomponente eines rotationssymmetrischen Magnetfeldes entsteht und in Richtung der Rotationsachse wirkt. Von dem außerdem vorhandenen Druckgradienten soll zunächst abgesehen werden.

Bei den bekanntgewordenen Anordnungen<sup>1-6</sup>, z. B. der konischen  $\Theta$ -Pinch-Kanone<sup>2-4</sup>, werden Induktionsstrom und magnetisches Radialfeld durch dieselbe Spule erzeugt.

<sup>1</sup> J. MARSHALL, Proc. 2<sup>nd</sup> UN Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genève 1958, Vol. **31**, 341 [1959].

<sup>2</sup> W. BIEGER, D. DORN, P. NOLL u. H. TUZCEK, Proc. 5. Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases, Munich 1961, Vol. 2.,

<sup>3</sup> F. WÄLBRÖCK, C. LELOUP, J. P. POFFÉ, P. EVRARD, R. DER

AGOBAN u. D. VÉRON, Nuclear Fusion 1962, Suppl.-Part 2,

<sup>4</sup> E. M. LITTLE, D. B. THOMSON, V. JOSEPHSON u. R. S. FRANKLIN, U. S. Patent Nr. 2,997,436 (1961).

<sup>5</sup> L. HÖGBERG u. K. VOGEL, Nucl. Instrum. **10**, 95 [1961].

<sup>6</sup> I. S. SHPIGEL, Soviet Phys.—JETP **36**, 411 [1959].