

in Abb. 7). Zeigt sich z. B. bereits bei der Säurezugabe 1,0 ml HNO₃ pro ml H₂O ein Niederschlag, so geht aus Kurve a hervor, daß etwa 2 mg Sr-Nitrat pro ml H₂O in der Lösung vorhanden sind. Die letzten der vorgenommenen Fällungen werden so ausgeführt, daß man mit den Säurezugaben nicht mehr bis zur Kurve c der beginnenden Ca-Ausfällung herangeht.

Bei Vorhandensein von Ba, das knapp vor dem Sr ausfällt, ließen sich mit der Methode der Konzentrationsfällung nicht immer gute Trennungen durchführen. Die Trennung erfolgte in diesem Fall auf Grund der

verschiedenen Löslichkeit der entsprechenden Chloride in absolutem Alkohol. In einigen Fällen wurde eine gute Trennung nur mit einem Ionenaustauscher erzielt. Blei wurde nicht gefunden.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung von Mitteln für diese Untersuchungen. — Herrn Dr. W. BAUMGARTNER von der Abteilung für industrielle Forschung des Institutes für Technische Physik der ETH Zürich haben wir für sein Entgegenkommen bei der Herstellung des Doppelmultiplikers zu danken.

Über die Entstehung von negativen Ionen aus einigen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Elektronenstoß

Von L. v. TREPKA und H. NEUERT

Aus dem I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg
(Z. Naturforsch. 18 a, 1295—1303 [1963]; eingegangen am 3. Oktober 1963)

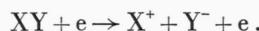
Es wird mit Hilfe eines Massenspektrometers und Sekundärelektronenvervielfachers als Anzeigegerät die Bildung stabiler negativer Ionen durch Elektronenstoß, insbesondere durch Elektronenresonanzeinfang, in einigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sowie in niedrigen Alkoholen untersucht. Dabei werden zahlreiche stabile Ionensorten neu gefunden. Infolge der Vielzahl der Dissoziationsmöglichkeiten können nun in einigen Fällen Aussagen über die Elektronenaffinitäten gemacht werden. Vermutlich ist EA(CH) $\geq 3,1$ eV, EA(C₂) $\geq 2,9$ eV; EA(C₂H) $\geq 2,8$ eV; EA(C_nH_{2n+1}O) $\geq 1,5$, wahrscheinlich $\approx 1,5$ eV; einige Reaktionen lassen sich deuten mit EA(H) = 0,7—0,9 eV.

Negative Ionen können durch Elektronenstoß auf zwei Arten gebildet werden:

1. Durch einen Elektronenresonanzeinfangprozeß mit Dissoziation



2. durch die Bildung eines Ionenpaars



Beide Prozesse sind schon vielfach untersucht und diskutiert worden, so daß hier auf vorhandene zusammenfassende Literatur verwiesen werden kann, z. B. ^{1—3}. Solche Untersuchungen sind auch von praktischer Bedeutung, da sie Aufschluß geben über die Existenz stabiler negativer Ionen und in günstigen Fällen über die Elektronenaffinität (EA). Die Messungen solcher Vorgänge erfolgen in vielen Fällen unter Verwendung eines geeigneten Massenspektro-

meters. Die hier verwendete Meßanordnung ist schon von KRAUS ⁴ beschrieben worden. Die meisten Untersuchungen sind bisher an anorganischen Molekülen durchgeführt worden. Über die Bildung negativer Ionen an Kohlenwasserstoffen wurde nur selten berichtet. Den Prozeß der Paarbildung an einigen einfachen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen studierten MELTON und RUDOLPH ⁵, Resonanzeinfangprozesse sind von SMITH ⁶ sowie von REESE und Mitarbeitern untersucht worden ⁷. Hier soll über Ergebnisse von Untersuchungen an niederen Paraffinen und Olefinen, einfachen Alkoholen sowie Acetylen und Benzol berichtet werden. In erster Linie wurden die Resonanzeinfangprozesse untersucht; dabei wurden Intensitäten und Appearance-Potentiale (AP), z. Tl. unter Verwendung der RPD-Methode nach Fox ⁸ bestimmt. Zur Orientierung wurden auch die

¹ H. S. W. MASSEY u. E. H. S. BURHOP, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford University Press, Oxford 1952.

² H. S. W. MASSEY, Negative Ions, University Press, Cambridge 1950.

³ F. H. FIELD u. J. C. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press, New York 1957.

⁴ K. KRAUS, Diplomarbeit, Hamburg 1961.

⁵ C. E. MELTON u. P. S. RUDOLPH, J. Chem. Phys. 31, 1485 [1959].

⁶ L. G. SMITH, Phys. Rev. 51, 263 [1937].

⁷ R. M. REESE, V. H. DIBBLE u. F. L. MOHLER, J. Res. Nat. Bur. Stand. 57, 367 [1956].

⁸ R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDASS, Phys. Rev. 84, 859 [1951].



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.

Intensitäten bei einer Elektronenenergie von 90 eV gemessen. Ausführliche Messungen über die Ionenpaarbildungsvorgänge werden zur Zeit durchgeführt. Die Bildung stabiler negativer Ionen durch Molekülreaktionen macht sich vor allem bei den Alkoholen bemerkbar⁹.

Experimentelles¹⁰

Wie bei den früheren Versuchen wurde ein Atlas CH3-Gerät benutzt. Die meist geringen Ströme der negativen Ionen wurden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen. Die untersuchten Gase wurden aus Stahlflaschen der Phillips Company abgefüllt und besaßen „Research-Grade“-Reinheit. Die Flüssigkeiten waren chromatographisch reine Substanzen der Firma E. Merck. Der Wassergehalt der Alkohole war in jedem Fall weniger als 2%.

Zur Eichung der Energieskala der Elektronen wurden die Werte für die Appearance-Potentiale von O^- aus CO ($9,55 \pm 0,05$ eV⁴) und für S^- und CS^- aus CS_2 ($3,04 \pm 0,1$ eV und $5,5 \pm 0,1$ eV⁴) benutzt. Das zu untersuchende Gas und das Eichgas wurden über getrennte Düsen in das Massenspektrometer geleitet, wobei eine Vermischung der Gase in der Zuführungsleitung eintrat. Die Partialdrücke betragen $2,1 \cdot 10^{-4}$ Torr für das zu untersuchende und $3 \cdot 10^{-5}$ Torr für das Eichgas. Bei diesen Drucken ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Sekundärprozessen in der Ionenquelle zwar gering, aber doch nicht in allen Fällen zu vernachlässigen. Der Elektronenstrom wurde für alle Messungen auf $3,6 \mu A$ festgesetzt. Die Elektronenenergie wurde in 0,1 Volt-Schritten verändert.

Im Untergrund des Massenspektrometers fand sich nach längerem Betrieb die Masse $m/e \sim 26$, die nach dem Isotopenverhältnis dem $(CN)^-$ -Ion zugeschrieben werden kann. Diese Masse konnte daher bei den Kohlenwasserstoffen nicht ausgemessen werden. Zur Registrierung der H^- -Ionen wurde das Elektronenführungs-feld sehr herabgesetzt. Dadurch wurden die Fokussierungsbedingungen in der Ionenquelle geändert, so daß der Intensitätsvergleich mit den schwereren Ionen ungenau ist. H_2^- -Ionen konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.

Die Intensitätsmaxima der durch Resonanzeinfangprozesse gebildeten negativen Ionen wurden verglichen mit dem Maximum der CS^- -Ionen aus CS_2 bei einem Druck in der Ionenquelle von $2,1 \cdot 10^{-4}$ Torr und bei $3,6 \mu A$ Elektronenstrom, dieses wurde auf 10 000 Intensitätseinheiten festgesetzt. Diese Intensität entspricht einem Wirkungsquerschnitt von etwa $1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. In den folgenden Tabellen sind die angegebenen Intensitäten der verschiedenen Ionensorten auf diesen Wert zu beziehen.

⁹ L. v. TREPKA, Z. Naturforschg. **18a**, 1122 [1963].

Meßresultate

1. Kohlenwasserstoffe

A. Paraffine

a) Methan CH_4 :

Die relativen Intensitäten für Resonanzeinfang und Paarbildung bei 90 eV sowie die Appearance-Potentiale sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Ion	Resonanz-einf. (Maximum)	Paar-bildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanzeinf.	
			AP (eV) für Resonanzeinf.	AP (eV) für Paarbildung
H^-	2400	4400	$8,3 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,3$
CH^-	640	4200	$9,6 \pm 0,3$	
CH_2^-	2950	2700		$8,3 \pm 0,2$
CH_3^-	—	830		$9,3 \pm 0,2$
		30		

Tab. 1. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Methan.

$AP(CH_2^-)$ konnte dabei mit der RPD-Methode ermittelt werden. Bei H^- und bei CH_2^- sind die ersten Maxima nur schwach ausgeprägt (siehe Abb. 1 u. 2). Auch bei mehreren anderen Kurven für die Intensitäten bei Elektronenresonanzeinfang findet man ein solches schwaches Maximum bei niedriger Energie. Es konnte bisher nicht eindeutig entschieden werden, ob es sich dabei um ein echtes Maximum, d. h. um einen von dem zur maximalen Intensität führenden verschiedenen Dissoziationsvorgang oder um eine Sekundärreaktion handelt. Eine Diskussion der Energiebilanzen der Dissoziationsvorgänge mit dem Ziel der Bestimmung der Elektronen-

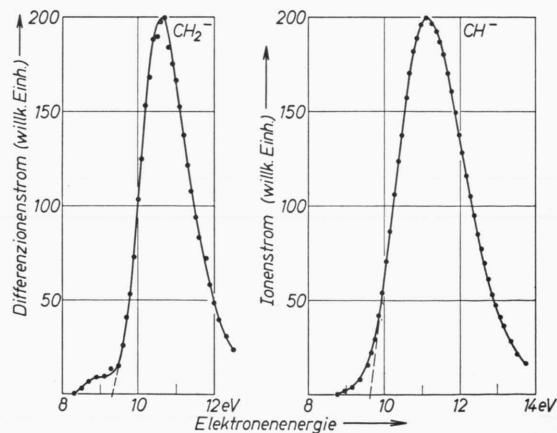
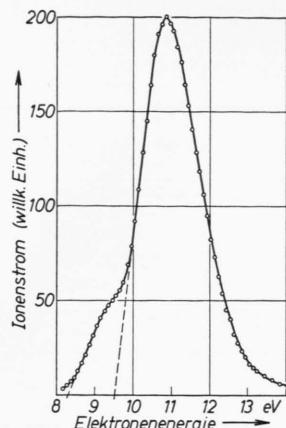


Abb. 1. CH^- - und CH_2^- -Ionen aus Methan.

¹⁰ L. v. TREPKA, Diplomarbeit, Hamburg 1963.

Abb. 2. H^- -Ionen aus Methan.

affinitäten setzt die Kenntnis der Dissoziationsenergien voraus. Es wurden hier¹⁰ zum Teil Werte verwendet, die bei COTTRELL¹¹ tabelliert sind, zum Teil wurden sie aus den Bindungsenthalpien der Bruchstücke berechnet, wie sie bei¹¹ und auch bei BERNECKER¹² zu finden sind. So findet man, daß die Bildung von CH_2^- aus CH_4 nicht ohne kinetische oder Anregungsenergien erfolgen kann, so daß man über $EA(\text{CH}_2^-)$ nichts aussagen kann. Nimmt man an, daß bei der Entstehung von CH^- aus CH_4 drei neutrale H-Atome als Bruchstücke entstehen, wofür man eine Dissoziationsenergie D von $13,7 \pm 0,1$ eV benötigt¹², so findet man

$$EA(\text{CH}) \geq D - AP(\text{CH}^-) = 13,7 - 9,6 = 4,1 \text{ eV},$$

während eine Dissoziation mit Bildung von $\text{H}_2 + \text{H}$ ($D = 9,2 \pm 0,1$ eV) eine $EA(\text{CH}) \geq \approx 0$ eV ergibt.

Während die gefundenen Ionenintensitäten und die AP -Werte zuerst gut mit den schon früher von SMITH⁶ bestimmten Werten übereinstimmen, ist das für die H^- -Ionen nicht der Fall. Eine Betrachtung der möglichen Dissoziationsvorgänge unter Bildung von H^- unter Berücksichtigung der hier gemessenen AP -Werte zeigt, da $EA(\text{H})$ zu etwa 0,7 eV bekannt ist¹³, daß die Vorgänge hier immer mit kinetischer oder Anregungsenergie ablaufen.

b) Äthan C_2H_6 :

Die bei Äthan gefundenen Intensitäten sind für die Einfangprozesse recht gering; von REESE und Mitarb.⁷ sind seinerzeit keine negativen Ionen ge-

funden worden. Die hier beobachteten Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wegen der Vielzahl der Dissoziationsmöglichkeiten ist hier und auch in den folgenden Fällen eine Diskussion der Energiebilanzen nicht möglich.

Ion	Resonanzeinf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanzeinf.
H^-	765	4500	$8,3 \pm 0,3$ eV
C^-	—	780	
CH^-	16	855	
CH_2^-	150	195	
CH_3^-	0,9	18	$9,2 \pm 0,3$ eV
C_2^-	—	3210	
C_2H^-	1,2	3570	
C_2H_2^- (CN?)	—	67,5	
C_2H_3^-	10,5	—	
C_2H_4^-	2,25	—	

Tab. 2. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Äthan.

c) Propan C_3H_8 :

Tab. 3 zeigt die gefundenen Intensitäten. Hier treten die CH_3^- -Ionen relativ stark hervor. Aus der gegenüber den voranstehenden Messungen größeren Breite der Kurve für H^- -Ionen geht hervor, daß H^- bei verschiedenen Prozessen auftreten kann, deren AP -Werte sich aber nur wenig voneinander unterscheiden.

Ion	Resonanzeinf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanzeinf.
H^-	1140	3570	$7,8 \pm 0,3$
C^-	—	240	
CH^-	4,1	580	
CH_2^-	18,5	187	
CH_3^-	170	153	$7,6 \pm 0,3$
C_2^-	4,1	1130	
C_2H^-	1	1890	
C_2H_3^-	4,1	—	
C_3^-	—	323	
C_3H^-	—	170	
C_3H_2^-	—	68	
C_3H_3^-	—	12	

Tab. 3. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Propan.

d) n-Butan $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ und i-Butan $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$:

Bei beiden Substanzen entstehen überwiegend H^- -Ionen. Die Tab. 4 und 5 zeigen die gefundenen Intensitäten. Bemerkenswert ist die recht große Häufigkeit an H^- -Ionen durch Elektronenstoßprozesse bei höheren Energien bei n-Butan. Es bliebe zu untersuchen, inwieweit dieser Prozeß bei Wahl günstiger Elektronenenergien und Gasdrucke geeignet ist zur

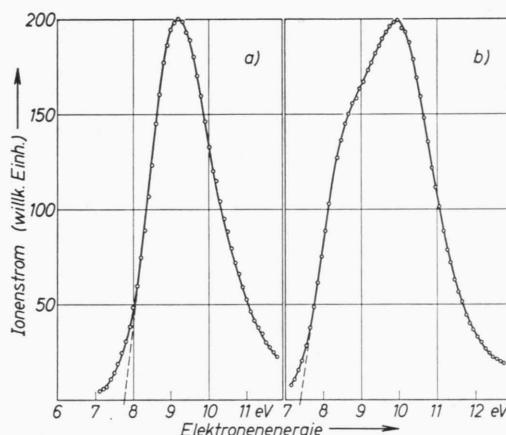
¹² R. R. BERNECKER u. F. A. LONG, J. Phys. Chem. **65**, 1565 [1961].

¹³ H. O. PRITCHARD, Chem. Rev. **52**, 529 [1953].

¹¹ T. L. COTTRELL, The Strength of Chemical Bonds, Butterworths, London 1958.

Erzeugung relativ kräftiger H^- -Ionenstrahlen (H^- -Ionenquelle). Beim i-Butan tritt das CH_3^- -Ion weit stärker hervor als bei n-Butan, was aus der Struktur des i-Butan auch verständlich ist. Offenbar sind die Mechanismen der H^- -Bildung bei beiden Substanzen unterschiedlich, wie ein Vergleich der Intensitätskurven (Abb. 3 a und b) zeigt. Aus der bekannten $EA(CH_3) = 1,1$ eV lässt sich mit $AP(CH_3^-)$ abschätzen:

$$D(i-C_4H_{10}) \leq AP(CH_3^-) + EA(CH_3) \\ = 7,5 + 1,1 = 8,6 \text{ eV}$$

Abb. 3 a. H^- -Ionen aus n-Butan.Abb. 3 b. H^- -Ionen aus i-Butan.

Ion	Resonanzeinf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanzeinf.
H^-	800	480	$7,8 \pm 0,3$
C^-	—	82	
CH^-	—	232	
CH_2^-	6,6	110	
CH_3^-	20	82	
C_2^-	13,5	740	
C_2H^-	—	1940	
$C_2H_3^-$	1,7	—	
C_3^-	—	90	
C_3H^-	—	46	
$C_3H_2^-$	—	24	
C_4^-	—	72	
C_4H^-	—	80	

Tab. 4. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei n-Butan.

Unterhalb dieses Wertes sind zahlreiche Prozesse möglich. Die kleinste Energie benötigt die Dissoziation in ein Methyl- und ein Propylradikal [$D(CH_3 - C_3H_7) = 3,5 \pm 0,1$ eV]. Man sieht, daß offenbar kinetische und Anregungsenergien bei den Energiebilanzen eine große Rolle spielen.

Ion	Resonanzeinf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanzeinf.
H^-	780	4950	$7,4 \pm 0,3$
C^-	—	182	
CH^-	2,9	60	
CH_2^-	21	286	
CH_3^-	260	468	$7,5 \pm 0,3$
C_2^-	—	536	
C_2H^-	—	1480	
C_3^-	—	244	
C_3H^-	—	104	
$C_3H_2^-$	—	54	
$C_3H_3^-$	—	18	
C_4^-	—	86	
C_4H^-	—	86	

Tab. 5. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei i-Butan.

B. Olefine

a) Äthen C_2H_4 :

Die gefundenen Intensitäten und AP -Werte sind aus Tab. 6 ersichtlich. Hier treten die H^- -Ionen mit relativ weit geringerer Intensität auf.

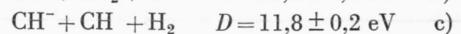
Aus der gemessenen Intensitätskurve für die H^- -Ionen geht hervor, daß offenbar zwei Prozesse eine besondere Rolle spielen (Abb. 4). Das stärkere Intensitätsmaximum könnte der Reaktion

$C_2H_4 + e \rightarrow H^- + CH_2 + CH$ ($D = 10,4 \pm 0,3$ eV) zugeordnet werden, ohne daß kinetische und Anregungsenergien auftreten. Doch darf diese Deutung nicht als zwingend betrachtet werden. Die beiden AP -Werte von CH^- , wobei das zum kleineren Wert gehörige Maximum nur sehr schwach ist, unterscheiden sich um 1,4 eV. Bei der Betrachtung der Energie-

Ion	Resonanzeinf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanzeinf.
H^-	430	4000	$7,6 \pm 0,3$
C^-	—	1870	$8,7 \pm 0,3$
CH^-	174	1040	$7,3 \pm 0,4$ (klein)
CH_2^-	131	470	$8,8 \pm 0,3$ (stark)
C_2^-	60	6650	$10,4 \pm 0,3$ (stark)
C_2H^-	520	4850	$7,1 \pm 0,4$ (schwach)
$C_2H_3^-$	19,8	—	$10,0 \pm 0,3$ (stark)

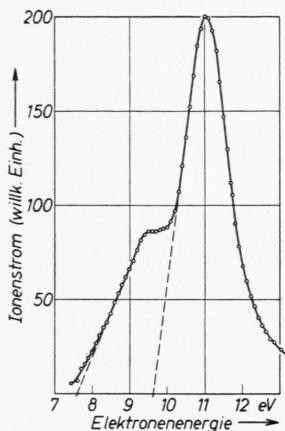
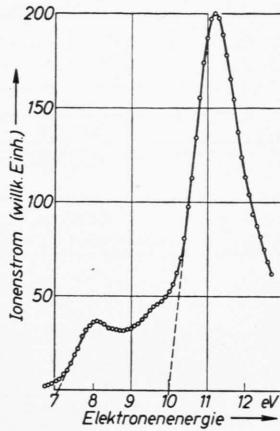
Tab. 6. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Äthen.

bilanzen findet man die folgenden Prozesse für die niedrigsten Dissoziationsenergien:



Nimmt man an, daß die beiden Maxima zu den Prozessen b) und c) gehören — es wären dann in der Energiebilanz keine Anregungs- oder kinetischen

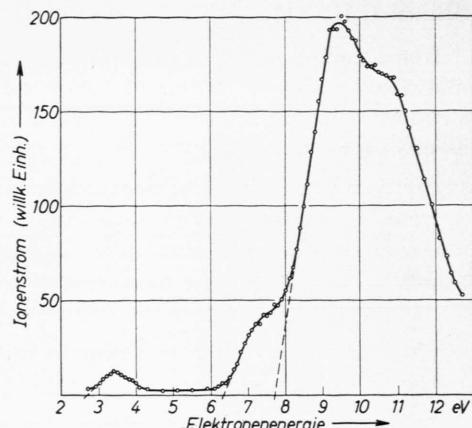
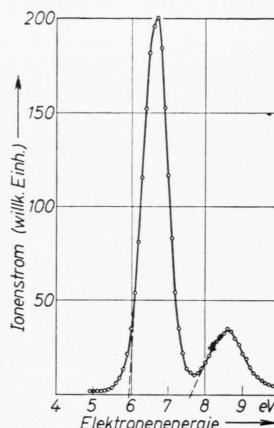
Energien erforderlich –, erhält man $EA(CH) \geq 3,1$ eV; der aus der CH_4 -Dissoziation ermittelte Wert liegt 1 eV höher, also wohl noch innerhalb der Genauigkeiten der insgesamt verwendeten Werte. Ähnliche Betrachtungen (siehe 10) liefern für $EA(CH_2)$ eine untere Grenze von 3,1 eV. Legt man für $EA(C_2)$ den von HONIG¹⁴ halbempirisch bestimmten Wert 3,2 eV zugrunde, so sieht man, daß die zu C_2^- führenden Prozesse wieder mit kinetischer Energie ablaufen müssen.

Abb. 4. H^- -Ionen aus Äthen.Abb. 5. C_2H^- -Ionen aus Äthen.

Für die am häufigsten auftretenden C_2H^- -Ionen wurde die Intensitätsverteilung der Abb. 5 gefunden. Nimmt man an, daß das erste Maximum der Dissoziation in $C_2H^- + 3 H$ ($D = 9,4$ eV) entspricht, so erhält man $EA(CH_2) \geq 2,3$ eV.

b) Propen C_3H_6 :

Hier treten zahlreiche Dissoziationsprozesse auf, was sich in der Form der Intensitätskurven äußert. Die gefundenen Intensitäten sind in Tab. 7 zusammengestellt. Über die zur Bildung von H^- und CH_2^- führenden Prozesse kann wegen der Vielzahl der Möglichkeiten nichts Genaues gesagt werden. Die Bildung von C_2H^- führt, wie aus der Intensitätskurve ersichtlich (Abb. 6), über zahlreiche Prozesse, deren Energiebilanzen zu einem Werte $EA(C_2H) \geq 3,1$ eV führen (siehe 10). Dieser untere Grenzwert liegt zwar 0,8 eV höher als der aus der Äthen-Dissoziation abgeschätzte, doch wohl noch innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit. Für $C_3H_5^-$ wurden zwei recht schwache Maxima gefunden (Abb. 7). Die Dissozia-

Abb. 6. C_2H^- -Ionen aus Propen.Abb. 7. $C_3H_5^-$ -Ionen aus Propen.

tionsenergie zur Abspaltung eines H-Atoms beträgt $3,4 \pm 0,3$ eV, so daß immer kinetische oder Anregungsenergien eine Rolle spielen müssen.

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	AP (eV) für Resonanz-einfang			?
H^-	325				
CH^-	23				
CH_2^-	48	$6,1 \pm 0,4$; (klein)	$7,3 \pm 0,3$; (schwach)	$7,8 \pm 0,4$ (stark)	
CH_3^-	20				
C_2H^-	77	$2,6 \pm 0,4$;	$6,3 \pm 0,3$;	$7,6 \pm 0,3$ (stark)	
$C_3H_2^-$	7				
$C_3H_3^-$	18				
$C_3H_4^-$	6,5				
$C_3H_5^-$	250	$5,9 \pm 0,3$; (stark)	$7,6 \pm 0,3$ (schwach)		

Tab. 7. Ionenspektren und Appearance-Potentiale bei Propen.

c) 1-Buten C_4H_8 :

Die aus Resonanz-einfang entstehenden negativen Ionen haben nur geringe Intensität (vgl. Tab. 8).

¹⁴ R. E. HONIG, J. Chem. Phys. 22, 126 [1954].

d) iso-Buten C_4H_8 :

Hier treten zahlreiche Ionen mit etwas größeren Intensitäten auf (Tab. 9). Wegen der Vielzahl der Dissoziationsmöglichkeiten können aber keine weiteren Aussagen gemacht werden.

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanz-einfang		
H^-	35	520			
C^-	—	72			
CH^-	15	128			
CH_2^-	40	40			
CH_3^-	3	12			
C_2^-	0,9	440			
C_2H^-	30	960			
$C_2H_3^-$	15	—			
C_3^-	—	83			
C_3H^-	—	28			
$C_3H_2^-$	1	20			
C_4^-	—	68			
C_4H^-	—	60			
$C_4H_2^-$	3	—			
$C_4H_3^-$	5,9	—			

Tab. 8. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei 1-Buten.

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanz-einfang	
H^-	585	7940	7,8 ± 0,3	?
C^-	—	250		
CH^-	43,5	480	7,9 ± 0,3	
CH_2^-	130	208	7,8 ± 0,3	
CH_3^-	57,5	130	7,4 ± 0,3 (breites Maximum)	
C_2^-	—	794		
C_2H^-	5	1930		
C_3^-	—	480		
C_3H^-	—	156		
$C_3H_2^-$	2,6	117		
$C_3H_3^-$	58	39	5,8 ± 0,3; (schwach)	7,6 ± 0,3 (stark)
C_4^-	—	195		
C_4H^-	—	195		

Tab. 9. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei i-Buten.

C. Acetylen C_2H_2 :

Hier entstehen Ionen mit größerer Intensität, so daß für C_2^- und C_2H^- die AP-Werte mittels RPD-Methode bestimmt werden konnten (vgl. Tab. 10). H^- kann wegen des beobachteten einzigen Maximums und des AP-Wertes von $7,6 \pm 0,3$ eV nur gemäß

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanz-einfang	
H^-	470	4600	7,6 ± 0,3	
C^-	69	11150	13,2 ± 0,4	
CH^-	11,5	4500		
C_2^-	5170	66800	7,6 ± 0,2;	11,8 ± 0,3
C_2H^-	11500	24700	2,8 ± 0,2; (stark)	6,0 ± 0,3 (schwach)

Tab. 10. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Acetylen.

$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H + H^-$ entstehen ($D = 4,9 \pm 0,2$ eV). Wegen $EA(H) \approx 0,7$ eV und

$$AP(H^-) = D(C_2H - H) - EA(H) + E_{kin}$$

kann der Prozeß nur mit einer kinetischen Energie von mindestens 3,2 eV auftreten.

C_2^- kann entstehen aus

$$C_2H_2 + e \rightarrow C_2^- + H_2; \quad D = 6,0 \pm 0,3 \text{ eV},$$

$$C_2^- + 2H; \quad D = 10,5 \pm 0,3 \text{ eV}.$$

Da die beiden gemessenen AP-Werte sich auch gerade um etwa 4 eV unterscheiden, könnte man das erste Maximum dem oberen, das zweite Maximum dem unteren Prozeß zuschreiben; in beiden Fällen müßten kinetische Energien auftreten. Im umgekehrten Falle würde man für $EA(C_2)$ einen Grenzwert $\geq 2,9$ eV erwarten, der recht gut mit einem von HONIG¹⁴ ermittelten Wert von 3,1 eV übereinstimmt.

D. Benzol C_6H_6 :

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von REESE und Mitarbeitern⁷ wurden eine Reihe von Einfangresonanzen gefunden, allerdings meist geringer Intensität (Tab. 11). Wegen des hohen Mindestwertes für das erste Auftreten von H^- -Ionen muß man unter Verwendung von $D(C_6H_5 + H) = 4,4$ eV¹¹ erwarten, daß diese Prozesse ebenso wie die zur Entstehung von $C_6H_5^-$ führenden alle mit kinetischer Energie auftreten. Aus Energiebetrachtungen über die Dissoziationsvorgänge mit Bildung von C_2H^- -Ionen kann man schließen, daß $EA(C_2H) \geq 2,8$ eV.

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanz-einfang	
H^-	600	4830	7,9 ± 0,3;	ca. 10 (schwach)
C^-	—	197		
CH^-	—	115		
C_2^-	4,8	3580		
C_2H^-	820	4630	8,3 ± 0,3;	10,5 (schwach)
C_3^-	—	885		
C_3H^-	1,6	237		
$C_3H_2^-$	1,6	16		
C_4^-	—	740		
C_4H^-	10	900		
$C_4H_2^-$	1,6	—		
$C_4H_3^-$	77	—		
C_5^-	77	—		
C_5H^-	—	82	8,5 ± 0,3	
$C_5H_2^-$	0,8	—		
$C_5H_3^-$	12	—		
C_6^-	—	164		
C_6H^-	—	205		
$C_6H_2^-$	0,8	—		
$C_6H_3^-$	12	—		
$C_6H_4^-$	9	—		
$C_6H_5^-$	820	65	5,8 ± 0,3;	5,8 ± 0,3; (stark)

Tab. 11. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Benzol.

Zusammenfassend kann man erkennen:

1. Bei Elektronenresonanzeinfangprozessen wird häufig die Kohlenstoffkette aufgeteilt, wobei der kleinere Kettenteil in der Regel die negative Ladung behält. Deswegen treten häufig die Ionen CH^- , CH_2^- und CH_3^- , aber auch C_2H^- auf.

2. Innerhalb einer Kohlenwasserstoffgruppe nimmt die Ionenintensität mit wachsender Kohlenstoffkette ab. Mit zunehmender Sättigung der Kohlenwasserstoffe steigt die Ionenausbeute stark an. So verhalten sich z. B. die Intensitäten des Ions C_2H^- aus Äthan, Äthen und Acetylen wie 1 : 520 : 11 500.

3. Die Appearance-Potentiale der meisten Ionen liegen recht hoch. Die Dissoziationsvorgänge treten oft mit kinetischer oder Anregungsenergie auf. Die AP-Werte gleicher Ionensorten aus verschiedenen Gasen haben oft den gleichen Wert. Man kann das so verstehen, daß bei der Abspaltung einer endständigen Gruppe von dem Molekül die Länge der Kette wenig Einfluß auf die Abspaltungsenergie hat. So sind z. B. die Energien für die Abspaltung von CH_3 aus Äthan, Propan und Butan etwa gleich ($\approx 3,6$ eV).

4. Die Abschätzungen für die Elektronenaffinitäten ergeben Werte von $\geq 3,1$ eV für CH , $\geq 3,1$ eV für CH_2 und einen Wert von $\geq 2,8$ eV ($\pm 0,5$ eV) für C_2H .

2. Alkohole

A. Methanol CH_3OH :

Die beobachteten Intensitäten und die meßbaren Appearance-Potentiale sind in Tab. 12 zusammengestellt. Es ist auffallend, daß das negative Methyl-

H_2O entstehen kann, aus dem durch Elektronenresonanzeinfang H^- und O^- gebildet werden können¹⁶⁻¹⁸. Bei Methanol macht sich H_2O noch nicht so stark bemerkbar. Immerhin scheint das erste Intensitätsmaximum bei den H^- -Ionen dem H_2O zu entstammen, wie ein Vergleich mit der aus H_2O gewonnenen Kurve für H^- zeigt (Abb. 8 a und b). Betrachtungen der Energiebilanzen für die möglichen Dissoziationsprozesse zeigen, daß wieder kinetische und Anregungsenergien eine beträchtliche Rolle spielen.

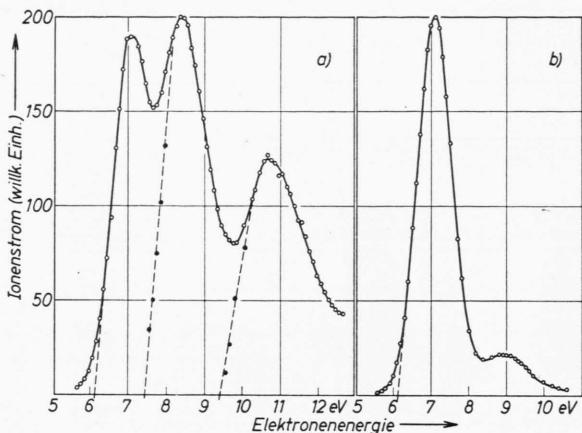


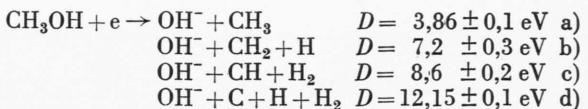
Abb. 8 a. H^- -Ionen aus Methanol.

Abb. 8 b. H^- -Ionen aus Wasser.

Obwohl CH_2^- wieder aus mehreren Prozessen entstehen kann, wird nur ein recht schwaches Intensitätsmaximum mit $AP = 9,9 \pm 0,3$ eV beobachtet, das aber nicht eindeutig einer Reaktion zugeordnet werden kann.

Die O^- -Ionen treten am häufigsten auf. Ein Vergleich mit O^- aus H_2O zeigt, daß der Beitrag der O^- aus H_2O nur gering ist. Auch hier müssen zusätzliche Energien beim Dissoziationsprozeß auftreten.

OH^- -Ionen treten nur mit geringer Intensität auf; dabei wurden mindestens 3 Maxima beobachtet. Bei den hier zu betrachtenden Energien kommen folgende Prozesse in Betracht:



Man könnte, wenn man den Wert $EA(\text{OH}) = 2,1$ eV¹³ berücksichtigt, das 1. und 3. Maximum wohl

¹⁷ W. W. LOZIER, Phys. Rev. 36, 1417 [1930].

¹⁸ M. M. MANN, A. A. HISTRULID u. I. T. TATE, Phys. Rev. 58, 340 [1940].

¹⁵ R. A. BROWN, W. S. YOUNG u. N. NICOLAIDES, Analyt. Chem. 26, 1653 [1954].

¹⁶ N. S. BUCEL'NIKOVA, Soviet Phys.-JETP 35, 783 [1959].

den Reaktionen c) und d) zuordnen. Negative Hydroxylionen aus H_2O wurden nicht beobachtet.

Die Intensitätskurven für COH^- und COH_3^- zeigt Abb. 9. Es könnte nach dem Kurvenverlauf möglich sein, daß auch Molekülreaktionen beim Stoß von COH^- auf CH_3OH unter Bildung von COH_3^- vorkommen. Da $D(\text{CH}_3\text{O} - \text{H}) = 4,3 \text{ eV}$ ist, kann man aus dem AP des ersten Maximums von CH_3O^- abschätzen:

$$EA(\text{CH}_3\text{O}) \geq D(\text{CH}_3\text{O} - \text{H}) - AP(\text{CH}_3\text{O}^-) \\ = 4,3 - 2,8 = 1,5 \text{ eV.}$$

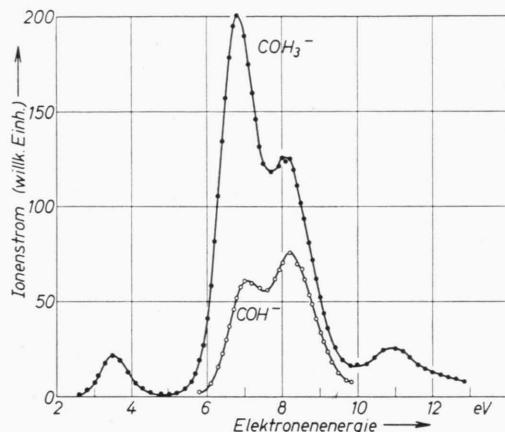


Abb. 9. COH_3^- -Ionen aus Methanol.

B. Äthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

Die Ionenausbeute ist hier beträchtlich. Für alle Ionensorten werden infolge der zahlreichen Dissoziationsmöglichkeiten mehrere Maxima beobachtet, so daß detaillierte Aussagen kaum gemacht werden kön-

nen. Tab. 13 gibt wieder einen Überblick über die erfaßten Ionensorten und Appearance-Potentiale. Die erste starke Gruppe von H^- -Ionen entstammt sicherlich dem aus thermischer Dissoziation entstammenden H_2O . Da CH_3^- aus zahlreichen Prozessen gebildet werden kann, deren Dissoziationsenergien alle kleiner sind als die beobachteten AP-Werte $+ EA(\text{CH}_3)$, können keine weiteren Schlüsse gezogen werden. Die O^- -Ionen stammen ebenfalls überwiegend aus H_2O . Bei OH^- wurde nur ein einziges, etwas breiteres Maximum gefunden; wegen des ersten hohen AP-Wertes können aber wieder zahlreiche Prozesse mitwirken.

Bei C_2H^- überlagern sich mehrere Maxima zu einer breiten Gruppe ($AP = 7,7 \pm 0,3 \text{ eV}$); eine schwache Gruppe bei $AP = 2,4 \text{ eV}$ entstammt vermutlich Sekundärreaktionen, da andernfalls $EA(\text{C}_2\text{H}) \geq 4,6 \text{ eV}$ sein müßte. Bei $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ wurden 2 Gruppen gefunden, was verständlich ist, da nur 2 Dissoziationsmöglichkeiten bestehen, die sich um die Dissoziationsenergie des H_2 ($4,5 \text{ eV}$) unterscheiden sollten. Vermutlich spielen auch hier kinetische und Anregungsenergien eine Rolle. Beim $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ konnten 3 Resonanzefänge beobachtet werden von etwa gleicher Intensität, von denen die 3. Gruppe bei Sekundärprozessen entsteht⁹. Da $D(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{H}) = 4,3 \pm 0,2 \text{ eV}$ beträgt, kann man aus dem niedrigsten gemessenen Appearance-Potential abschätzen: $EA(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \geq 1,7 \text{ eV}$ (vgl. hierzu⁹).

C. n-Propanol $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$:

Die Intensitäten sind hier mäßig groß, am weitaus häufigsten tritt OH^- in Erscheinung. Das Intensitätsmaximum niedriger Energie der H^- -Ionen röhrt vermutlich vom H_2O her. Auch bei O^- wird man mit einem wesentlichen Anteil an Ionen aus H_2O rechnen müssen. Die Intensitäten für C_2H_3^- , das bei dieser Substanz besonders häufig auftritt, für COH^- und $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$ zeigen Maxima normaler Halbwertsbreite, besondere Aussagen können wegen der vielfältigen Entstehungsmöglichkeiten nicht gemacht werden. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$ kann, ähnlich wie $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nur auf 2 Arten entstehen, deren Energien sich um $D(\text{H} - \text{H})$ unterscheiden sollten, die AP-Werte zeigen aber, daß die Reaktionen nicht ohne kinetische und Anregungsenergien ablaufen. Die Kurve für $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ zeigt 3 Maxima, von denen das dritte wieder durch eine Molekülreaktion von OH^- mit $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ gebildet wird⁹. Aus der Energiebilanz kann man wieder $EA(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})$ zu $\geq 1,8 \text{ eV}$ abschätzen.

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	Paar-bildung (90 eV)	AP (eV) aus Resonanzefang		
			H^-	COH^-	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$
H^-	1660	6240	$5,8 \pm 0,3$ (aus H_2O)	$7,0 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,4$
C^-	—	330			
CH^-	—	395			
CH_2^-	—	135			
CH_3^-	560	290	$6,2 \pm 0,3$?	
O^-	670	5400	$6,6 \pm 0,4$ (vorwiegend aus H_2O)	$8,3 \pm 0,3$	
CH^-	10400	3120	$7,8 \pm 0,3$ (mehrere Gruppen)		
C_2^-	—	660			
C_2H^-	42	760	$2,4 \pm 0,5$ (schwach)	$7,7 \pm 0,3$ (stark)	
C_2H_2^-	10	—			
C_2H_4^-	21	198			
C_2OH^-	167	364	$7,9 \pm 0,3$ (mehrere Gruppen)	$14,8 \pm 0,5$	
C_3OH_2^-	670	230	$5,8 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,3$	
C_3OH_5^-	167	240	$2,6 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$	

Tab. 13. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Äthanol.

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	A P (eV)		
H ⁻	2630	5,9 ± 0,3 (aus H ₂ O?)	6,8 ± 0,3 (Überlagerung)	
CH ⁻	2			
CH ₂ ⁻	24			
O ⁻	1150	6,7 ± 0,3 (vorwiegend aus H ₂ O)	8,2 ± 0,3	
OH ⁻	4700	7,2 ± 0,3 (Überlagerung)		
C ₂ H ⁻	24			
C ₂ H ₃ ⁻	71	7,7 ± 0,3 (Überlagerung)		
COH ⁻	94	7,4 ± 0,3		
COH ₃ ⁻	4,7			
C ₂ H ₂ ⁻	1,4			
C ₂ H ₃ ⁻	9,4			
C ₂ OH ⁻	33			
C ₂ OH ₃ ⁻	19			
C ₂ OH ₅ ⁻	1			
C ₃ OH ₃ ⁻	42	7,3 ± 0,3		
C ₃ OH ₅ ⁻	1090	5,8 ± 0,3	7,0 ± 0,4	
C ₃ OH ₇ ⁻	180	2,6 ± 0,3	5,7 ± 0,3	6,8 ± 0,5 (aus Sekundärprozessen)

Tab. 14. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Resonanz-einfang in n-Propanol.

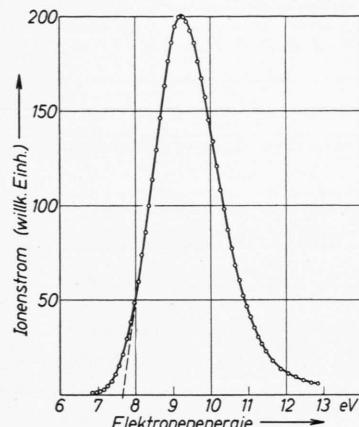
D. i-Propanol i-C₃H₇OH:

Ionenintensitäten und gemessene Appearance-Potentiale sind aus Tab. 15 ersichtlich. Ganz überwiegend treten die OH⁻-Ionen auf. Die H⁻- und die O⁻-

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	A P (eV)		
H ⁻	2700	6,0 ± 0,3 (aus H ₂ O)	7,3 ± 0,4 (Überlagerung)	
CH ⁻	54			
CH ₂ ⁻	38			
CH ₃ ⁻	200	6,1 ± 0,3	6,9 ± 0,4	
O ⁻	2160	6,7 ± 0,3 (zum Teil aus H ₂ O)	8,2 ± 0,3	
OH ⁻	27000	7,6 ± 0,3		
C ₂ H ⁻	27			
C ₂ H ₃ ⁻	5,4			
C ₂ H ₂ ⁻	2,7			
C ₃ H ₃ ⁻	54			
C ₂ O ⁻	2,7			
C ₃ H ₄ ⁻	2,7			
C ₂ OH ⁻	1210	5,8 ± 0,4 (klein)	7,7 ± 0,3 (stark)	
C ₂ OH ₃ ⁻	650	5,9 ± 0,3	? (schwach)	7,2 ± 0,3
C ₃ H ₅ O ⁻	5,4			
C ₃ H ₄ O ⁻	13,5			
C ₃ H ₃ O ⁻	540	5,8 ± 0,3	7,9 ± 0,3	
C ₃ H ₂ O ⁻	430	2,6 ± 0,3	5,7 ± 0,3	7,6 ± 0,3 (aus Sekundärprozessen)

Tab. 15. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Resonanz-einfang in i-Propanol.

Ionen entstammen zum Teil wieder dem H₂O. Obwohl etwa zehn Dissoziationsmöglichkeiten zu OH⁻ führen können, hat die Intensitätskurve den Charakter eines einzelnen Resonanz-einfangprozesses (Abb. 10). Die Ionen C₂HO⁻ und C₂H₃O⁻ sind auch schon bei Äthanol aufgetreten. Beim C₃H₇O⁻ treten wieder 3 Maxima auf, von denen das dritte analog zu den anderen Alkoholen Molekülreaktionen, die durch OH⁻-Ionen ausgelöst werden, zuzuschreiben ist⁹. Aus der Energiebilanz ergibt sich EA(C₃H₇O) \geq 1,7 eV.

Abb. 10. OH⁻-Ionen aus i-Propanol.

E. Zusammenfassende Betrachtungen über die Alkohole

1. Außer bei Methanol ist das Hydroxylion das häufigste negative Ion. Ebenfalls mit größerer Intensität treten die Ionen auf, denen zum vollen Molekül eine ungerade Zahl von Wasserstoffatomen fehlt.

2. Die Appearance-Potentiale liegen meist so hoch, daß die Dissoziationsprozesse wohl immer mit kinetischer und Anregungsenergie ablaufen müssen. Häufig haben die Ionen praktisch gleiche Appearance-Potentiale für Resonanz-einfang, z. B. die Ionen C_nH_{2n+1}O⁻. Auch die Intensitätskurven der C_nH_{2n+1}O⁻-Ionen sind sehr ähnlich. Die Elektronenaffinitäten der C_nH_{2n+1}O⁻-Ionen sind alle etwa \geq 1,5 eV.

Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung danken wir für die Überlassung von Geräten.