

in Abb. 7). Zeigt sich z. B. bereits bei der Säurezugabe 1,0 ml  $\text{HNO}_3$  pro ml  $\text{H}_2\text{O}$  ein Niederschlag, so geht aus Kurve a hervor, daß etwa 2 mg Sr-Nitrat pro ml  $\text{H}_2\text{O}$  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 Doppelmultipliers 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)

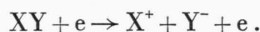
Es wird mit Hilfe eines Massenspektrometers und Sekundärelektronenvervielfachers als Anzeigerät die Bildung stabiler negativer Ionen durch Elektronenstoß, insbesondere durch Elektronenresonanzeinfang, in einigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sowie in niedrigen Alkoholen untersucht. 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  $EA(\text{CH}) \geq 3,1 \text{ eV}$ ,  $EA(\text{C}_2) \geq 2,9 \text{ eV}$ ;  $EA(\text{C}_2\text{H}) \geq 2,8 \text{ eV}$ ;  $EA(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}) \geq 1,5$ , wahrscheinlich  $\approx 1,5 \text{ eV}$ ; einige Reaktionen lassen sich deuten mit  $EA(\text{H}) = 0,7 - 0,9 \text{ eV}$ .

Negative Ionen können durch Elektronenstoß auf zwei Arten gebildet werden:

1. Durch einen Elektronenresonanzeinfangprozeß mit Dissoziation



2. durch die Bildung eines Ionenpaares



Beide Prozesse sind schon vielfach untersucht und diskutiert worden, so daß hier auf vorhandene zusammenfassende Literatur verwiesen werden kann, z. B. <sup>1-3</sup>. 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-

mers. Die hier verwendete Meßanordnung ist schon von KRAUS <sup>4</sup> 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 <sup>5</sup>, Resonanzeinfangprozesse sind von SMITH <sup>6</sup> sowie von REESE und Mitarbeitern untersucht worden <sup>7</sup>. 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 <sup>8</sup> bestimmt. Zur Orientierung wurden auch die

<sup>1</sup> H. S. W. MASSEY u. E. H. S. BURHOP, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Oxford University Press, Oxford 1952.

<sup>2</sup> H. S. W. MASSEY, *Negative Ions*, University Press, Cambridge 1950.

<sup>3</sup> F. H. FIELD u. J. C. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*, Academic Press, New York 1957.

<sup>4</sup> K. KRAUS, Diplomarbeit, Hamburg 1961.

<sup>5</sup> C. E. MELTON u. P. S. RUDOLPH, *J. Chem. Phys.* **31**, 1485 [1959].

<sup>6</sup> L. G. SMITH, *Phys. Rev.* **51**, 263 [1937].

<sup>7</sup> R. M. REESE, V. H. DIBELER u. F. L. MOHLER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **57**, 367 [1956].

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



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 bemerkbar<sup>9</sup>.

### Experimentelles<sup>10</sup>

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 ( $9,55 \pm 0,05$  eV<sup>4</sup>) und für  $S^-$  und  $CS^-$  aus  $CS_2$  ( $3,04 \pm 0,1$  eV und  $5,5 \pm 0,1$  eV<sup>4</sup>) 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 betrugen  $2,1 \cdot 10^{-4}$  Torr für das zu untersuchende und  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr für das Eichgas. Bei diesen Drücken 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 Elektronenführungsfeld 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  $1 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>. In den folgenden Tabellen sind die angegebenen Intensitäten der verschiedenen Ionensorten auf diesen Wert zu beziehen.

### 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.	
$H^-$	2400	4400	$8,3 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,3$
$C^-$	6	4200		
$CH^-$	640	2700	$9,6 \pm 0,3$	
$CH_2^-$	2950	830	RPD: $8,3 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,2$
$CH_3^-$	—	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-

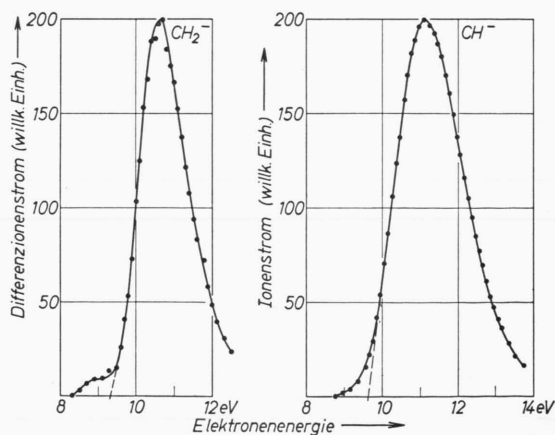
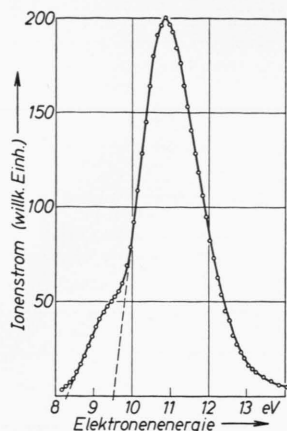


Abb. 1.  $CH^-$ - und  $CH_2^-$ -Ionen aus Methan.

<sup>9</sup> L. v. TREPKA, Z. Naturforsch. **18 a**, 1122 [1963].

<sup>10</sup> L. v. TREPKA, Diplomarbeit, Hamburg 1963.

Abb. 2.  $\text{H}^-$ -Ionen aus Methan.

affinitäten setzt die Kenntnis der Dissoziationsenergien voraus. Es wurden hier<sup>10</sup> zum Teil Werte verwendet, die bei COTTRELL<sup>11</sup> tabelliert sind, zum Teil wurden sie aus den Bindungsenthalpien der Bruchstücke berechnet, wie sie bei<sup>11</sup> und auch bei BERN-ECKER<sup>12</sup> zu finden sind. So findet man, daß die Bildung von  $\text{CH}_2^-$  aus  $\text{CH}_4$  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  $\text{CH}^-$  aus  $\text{CH}_4$  drei neutrale H-Atome als Bruchstücke entstehen, wofür man eine Dissoziationsenergie  $D$  von  $13,7 \pm 0,1$  eV benötigt<sup>12</sup>, 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 SMITH<sup>6</sup> bestimmten Werten übereinstimmen, ist das für die  $\text{H}^-$ -Ionen nicht der Fall. Eine Betrachtung der möglichen Dissoziationsvorgänge unter Bildung von  $\text{H}^-$  unter Berücksichtigung der hier gemessenen  $AP$ -Werte zeigt, da  $EA(\text{H})$  zu etwa 0,7 eV bekannt ist<sup>13</sup>, daß die Vorgänge hier immer mit kinetischer oder Anregungsenergie ablaufen.

#### b) Äthan $\text{C}_2\text{H}_6$ :

Die bei Äthan gefundenen Intensitäten sind für die Einfangprozesse recht gering; von REESE und Mitarb.<sup>7</sup> 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	Resonanzinf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	$AP$ (eV) für Resonanzinf.
$\text{H}^-$	765	4500	$8,3 \pm 0,3$ eV
$\text{C}^-$	—	780	
$\text{CH}^-$	16	855	$9,2 \pm 0,3$ eV
$\text{CH}_2^-$	150	195	
$\text{CH}_3^-$	0,9	18	
$\text{C}_2^-$	—	3210	
$\text{C}_2\text{H}^-$	1,2	3570	
$\text{C}_2\text{H}_2$ (CN?)	—	67,5	
$\text{C}_2\text{H}_3^-$	10,5	—	
$\text{C}_2\text{H}_4^-$	2,25	—	

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

#### c) Propan $\text{C}_3\text{H}_8$ :

Tab. 3 zeigt die gefundenen Intensitäten. Hier treten die  $\text{CH}_3^-$ -Ionen relativ stark hervor. Aus der gegenüber den voranstehenden Messungen größeren Breite der Kurve für  $\text{H}^-$ -Ionen geht hervor, daß  $\text{H}^-$  bei verschiedenen Prozessen auftreten kann, deren  $AP$ -Werte sich aber nur wenig voneinander unterscheiden.

Ion	Resonanzinf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	$AP$ (eV) für Resonanzinf.
$\text{H}^-$	1140	3570	$7,8 \pm 0,3$
$\text{C}^-$	—	240	
$\text{CH}^-$	4,1	580	$7,6 \pm 0,3$
$\text{CH}_2^-$	18,5	187	
$\text{CH}_3^-$	170	153	
$\text{C}_2^-$	4,1	1130	
$\text{C}_2\text{H}^-$	1	1890	
$\text{C}_2\text{H}_3^-$	4,1	—	
$\text{C}_3^-$	—	323	
$\text{C}_3\text{H}^-$	—	170	
$\text{C}_3\text{H}_2^-$	—	68	
$\text{C}_3\text{H}_3^-$	—	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  $\text{H}^-$ -Ionen. Die Tab. 4 und 5 zeigen die gefundenen Intensitäten. Bemerkenswert ist die recht große Häufigkeit an  $\text{H}^-$ -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

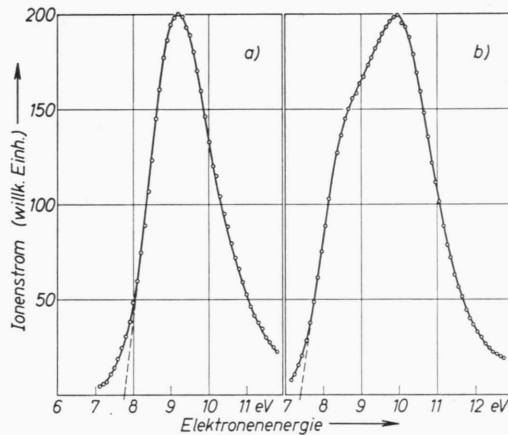
<sup>11</sup> T. L. COTTRELL, The Strength of Chemical Bonds, Butterworths, London 1958.

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

<sup>13</sup> H. O. PRITCHARD, Chem. Rev. **52**, 529 [1953].

Erzeugung relativ kräftiger  $\text{H}^-$ -Ionenstrahlen ( $\text{H}^-$ -Ionenquelle). Beim i-Butan tritt das  $\text{CH}_3^-$ -Ion weit stärker hervor als bei n-Butan, was aus der Struktur des i-Butan auch verständlich ist. Offenbar sind die Mechanismen der  $\text{H}^-$ -Bildung bei beiden Substanzen unterschiedlich, wie ein Vergleich der Intensitätskurven (Abb. 3 a und b) zeigt. Aus der bekannten  $EA(\text{CH}_3) = 1,1 \text{ eV}$  läßt sich mit  $AP(\text{CH}_3^-)$  abschätzen:

$$D(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) \leq AP(\text{CH}_3^-) + EA(\text{CH}_3) \\ = 7,5 + 1,1 = 8,6 \text{ eV.}$$

Abb. 3 a.  $\text{H}^-$ -Ionen aus n-Butan.Abb. 3 b.  $\text{H}^-$ -Ionen aus i-Butan.

Ion	Resonanz-einf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	$AP$ (eV) für Resonanz-einf.
$\text{H}^-$	800	480	$7,8 \pm 0,3$
$\text{C}^-$	—	82	
$\text{CH}^-$	—	232	
$\text{CH}_2^-$	6,6	110	
$\text{CH}_3^-$	20	82	
$\text{C}_2^-$	13,5	740	
$\text{C}_2\text{H}^-$	—	1940	
$\text{C}_2\text{H}_3^-$	1,7	—	
$\text{C}_3^-$	—	90	
$\text{C}_3\text{H}^-$	—	46	
$\text{C}_3\text{H}_2^-$	—	24	
$\text{C}_4^-$	—	72	
$\text{C}_4\text{H}^-$	—	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 [ $D(\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7) = 3,5 \pm 0,1 \text{ eV}$ ]. Man sieht, daß offenbar kinetische und Anregungsenergien bei den Energiebilanzen eine große Rolle spielen.

Ion	Resonanz-einf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	$AP$ (eV) für Resonanz-einf.
$\text{H}^-$	780	4950	$7,4 \pm 0,3$
$\text{C}^-$	—	182	
$\text{CH}^-$	2,9	60	$7,5 \pm 0,3$
$\text{CH}_2^-$	21	286	
$\text{CH}_3^-$	260	468	
$\text{C}_2^-$	—	536	
$\text{C}_2\text{H}^-$	—	1480	
$\text{C}_3^-$	—	244	
$\text{C}_3\text{H}^-$	—	104	
$\text{C}_3\text{H}_2^-$	—	54	
$\text{C}_3\text{H}_3^-$	—	18	
$\text{C}_4^-$	—	86	
$\text{C}_4\text{H}^-$	—	86	

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

## B. Olefine

### a) Äthen $\text{C}_2\text{H}_4$ :

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

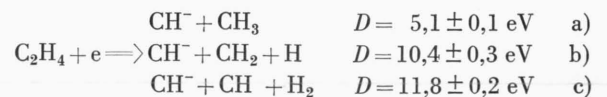
Aus der gemessenen Intensitätskurve für die  $\text{H}^-$ -Ionen geht hervor, daß offenbar zwei Prozesse eine besondere Rolle spielen (Abb. 4). Das stärkere Intensitätsmaximum könnte der Reaktion

$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{H}^- + \text{CH}_2 + \text{CH}$  ( $D = 10,4 \pm 0,3 \text{ eV}$ ) zugeordnet werden, ohne daß kinetische und Anregungsenergien auftreten. Doch darf diese Deutung nicht als zwingend betrachtet werden. Die beiden  $AP$ -Werte von  $\text{CH}^-$ , wobei das zum kleineren Wert gehörige Maximum nur sehr schwach ist, unterscheiden sich um 1,4 eV. Bei der Betrachtung der Energie-

Ion	Resonanz-einf. (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	$AP$ (eV) für Resonanz-einf.	
$\text{H}^-$	430	4000	$7,6 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,4$
$\text{C}^-$	—	1870	$7,3 \pm 0,4$ (klein)	$8,7 \pm 0,3$ (stark)
$\text{CH}^-$	174	1040		$8,8 \pm 0,3$ (stark)
$\text{CH}_2^-$	131	470	(klein)	$10,4 \pm 0,3$ (stark)
$\text{C}_2^-$	60	6650	(klein)	$10,0 \pm 0,3$ (stark)
$\text{C}_2\text{H}^-$	520	4850	$7,1 \pm 0,4$ (schwach)	$10,0 \pm 0,3$ (stark)
$\text{C}_2\text{H}_3^-$	19,8	—		

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 <sup>10</sup>) liefern für  $EA(CH_2)$  eine untere Grenze von 3,1 eV. Legt man für  $EA(C_2)$  den von HONIG<sup>14</sup> halbempirisch bestimmten Wert 3,2 eV zugrunde, so sieht man, daß die zu  $C_2^-$  führenden Prozesse wieder mit kinetischer Energie ablaufen müssen.

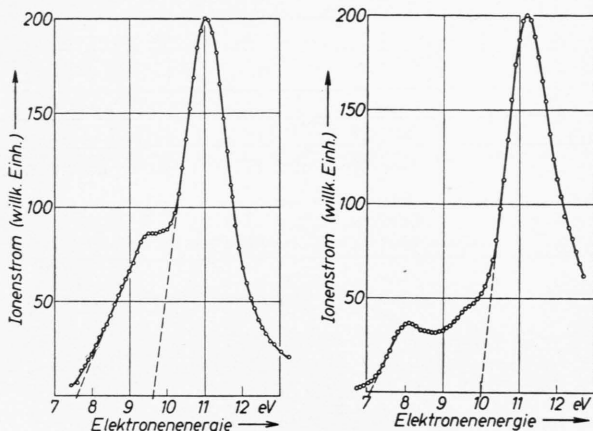


Abb. 4.  $H^-$ -Ionen aus Äthen. Abb. 5.  $C_2H^-$ -Ionen aus Äthen.

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 <sup>10</sup>). 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-

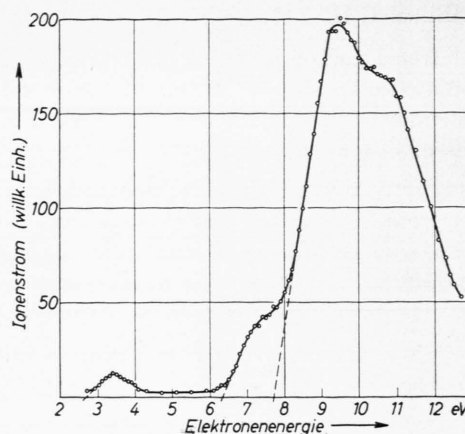


Abb. 6.  $C_2H^-$ -Ionen aus Propen.

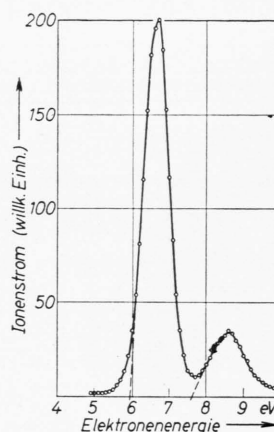


Abb. 7.  $C_3H_5^-$ -Ionen aus Propen.

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)	$A P$ (eV) für Resonanzeinfang			
$H^-$	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				(stark)
$C_3H_3^-$	18				
$C_3H_4^-$	6,5				
$C_3H_5^-$	250	$5,9 \pm 0,3$ ; (stark)	$7,6 \pm 0,3$ (schwach)		

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

### c) l-Buten $C_4H_8$ :

Die aus Resonanzeinfang entstehenden negativen Ionen haben nur geringe Intensität (vgl. Tab. 8).

<sup>14</sup> 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 Resonanzeinfang		
H <sup>-</sup>	35	520	— (klein)	$7,3 \pm 0,3$ ; (klein)	$7,8 \pm 0,3$ (stark)
C <sup>-</sup>	—	72			
CH <sup>-</sup>	15	128			
CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	40	40			
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3	12			
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,9	440			
C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	30	960			
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15	—			
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	83			
C <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	—	28			
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	20			
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	68			
C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	—	60			
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	3	—			
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>	5,9	—			

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

Ion	Resonanz-einfang (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) für Resonanzeinfang	
H <sup>-</sup>	585	7940	$7,8 \pm 0,3$	?
C <sup>-</sup>	—	250	$7,9 \pm 0,3$ $7,8 \pm 0,3$ $7,4 \pm 0,3$ (breites Maximum)	
CH <sup>-</sup>	43,5	480		
CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	130	208		
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	57,5	130		
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	794	$5,8 \pm 0,3$ ; (schwach)	$7,6 \pm 0,3$ (stark)
C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	5	1930		
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	480		
C <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	—	156		
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6	117		
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	58	39		
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	195		
C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	—	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 Resonanzeinfang	
H <sup>-</sup>	470	4600	$7,6 \pm 0,3$	
C <sup>-</sup>	69	11150	$13,2 \pm 0,4$	
CH <sup>-</sup>	11,5	4500		
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5170	66800	$7,6 \pm 0,2$ ;	$11,8 \pm 0,3$
C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	11500	24700	$2,8 \pm 0,2$ ; (stark)	$6,0 \pm 0,3$ (schwach)

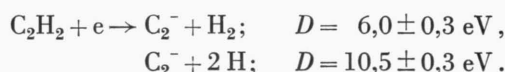
Tab. 10. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Acethylen.

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

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

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

$C_2^-$  kann entstehen aus



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 HONIG<sup>14</sup> ermittelten Wert von 3,1 eV übereinstimmt.

D. Benzol  $C_6H_6$ :

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von REESE und Mitarbeitern<sup>7</sup> 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  $D(C_6H_5 + H) = 4,4$  eV<sup>11</sup> 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 Resonanzeinfang	
H <sup>-</sup>	600	4830	$7,9 \pm 0,3$ ; (stark)	ca. 10 (schwach)
C <sup>-</sup>	—	197	$8,3 \pm 0,3$ ; (stark)	10,5 (schwach)
CH <sup>-</sup>	—	115		
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,8	3580		
C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	820	4630		
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	885	$8,5 \pm 0,3$	
C <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	1,6	237		
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,6	16		
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	740		
C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	10	900		
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,6	—		
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	77	—		
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	77	—		
C <sub>5</sub> <sup>-</sup>	—	82		
C <sub>5</sub> H <sup>-</sup>	0,8	—		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	12	—		
C <sub>6</sub> <sup>-</sup>	—	164		
C <sub>6</sub> H <sup>-</sup>	—	205		
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,8	—		
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12	—		
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9	—		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	820	65	$5,8 \pm 0,3$ ; (schwach)	$5,8 \pm 0,3$ ; (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  $\text{CH}^-$ ,  $\text{CH}_2^-$  und  $\text{CH}_3^-$ , aber auch  $\text{C}_2\text{H}^-$  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  $\text{C}_2\text{H}^-$  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  $\text{CH}_3$  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  $\text{CH}$ ,  $\geq 3,1$  eV für  $\text{CH}_2$  und einen Wert von  $\geq 2,8$  eV ( $\pm 0,5$  eV) für  $\text{C}_2\text{H}$ .

## 2. Alkohole

### A. Methanol $\text{CH}_3\text{OH}$ :

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

Ion	Resonanzeinfang (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	AP (eV) aus Resonanzeinfang		
$\text{H}^-$	860	?	$6,1 \pm 0,3$ (aus $\text{H}_2\text{O}$ )	$7,4 \pm 0,4$	$9,3 \pm 0,4$
$\text{C}^-$	—	118			
$\text{CH}^-$	22	144			
$\text{CH}_2^-$	55	13,3			
$\text{O}^-$	1170	3800	$6,6 \pm 0,4$	$9,9 \pm 0,3$ (aus $\text{H}_2\text{O}$ ?)	$9,3 \pm 0,3$
$\text{OH}^-$	190	820	$6,5 \pm 0,5$	$7,8 \pm 0,4$	$9,7 \pm 0,3$
$\text{CHO}^-$	138	99	$6,1 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,3$	
$\text{CH}_3\text{O}^-$	380	304	$2,8 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,3$	

Tab. 12. Ionenintensitäten und Appearance-Potentiale bei Methanol.

ion bei Methanol nicht beobachtet worden ist. Bei den Alkoholen wirkt sich aus, daß durch mehrfache Prozesse (thermische Dissoziation, Wandeffekte<sup>15</sup>)

<sup>15</sup> R. A. BROWN, W. S. YOUNG u. N. NICOLAIDES, *Analyt. Chem.* **26**, 1653 [1954].

<sup>16</sup> N. S. BUCEL'NIKOVA, *Soviet Phys.-JETP* **35**, 783 [1959].

$\text{H}_2\text{O}$  entstehen kann, aus dem durch Elektronenresonanzeinfang  $\text{H}^-$  und  $\text{O}^-$  gebildet werden können<sup>16-18</sup>. Bei Methanol macht sich  $\text{H}_2\text{O}$  noch nicht so stark bemerkbar. Immerhin scheint das erste Intensitätsmaximum bei den  $\text{H}^-$ -Ionen dem  $\text{H}_2\text{O}$  zu entstammen, wie ein Vergleich mit der aus  $\text{H}_2\text{O}$  gewonnenen Kurve für  $\text{H}^-$  zeigt (Abb. 8 a und b). Betrachtungen der Energiebilanzen für die möglichen Dissoziationsprozesse zeigen, daß wieder kinetische und Anregungsenergien eine beträchtliche Rolle spielen.

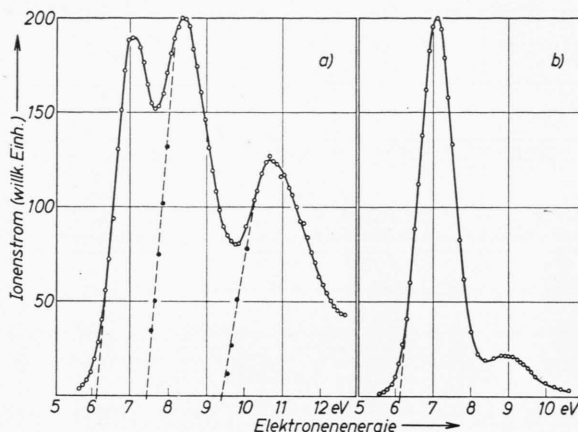


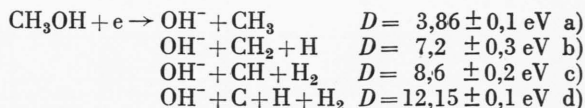
Abb. 8 a.  $\text{H}^-$ -Ionen aus Methanol.

Abb. 8 b.  $\text{H}^-$ -Ionen aus Wasser.

Obwohl  $\text{CH}_2^-$  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  $\text{O}^-$ -Ionen treten am häufigsten auf. Ein Vergleich mit  $\text{O}^-$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  zeigt, daß der Beitrag der  $\text{O}^-$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  nur gering ist. Auch hier müssen zusätzliche Energien beim Dissoziationsprozeß auftreten.

$\text{OH}^-$ -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  $EA(\text{OH}) = 2,1$  eV<sup>13</sup> berücksichtigt, das 1. und 3. Maximum wohl

<sup>17</sup> W. W. LOZIER, *Phys. Rev.* **36**, 1417 [1930].

<sup>18</sup> M. M. MANN, A. A. HUSTRULID u. I. T. TATE, *Phys. Rev.* **58**, 340 [1940].

den Reaktionen c) und d) zuordnen. Negative Hydroxylionen aus  $\text{H}_2\text{O}$  wurden nicht beobachtet.

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

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

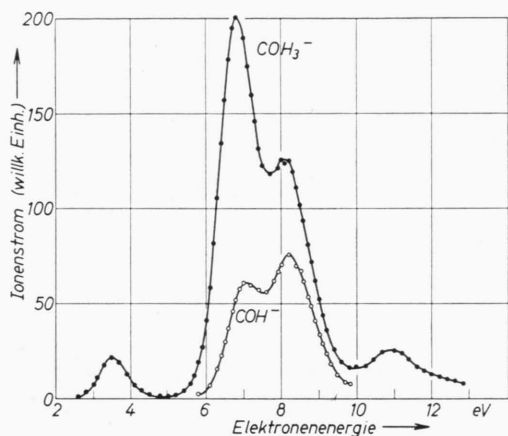


Abb. 9.  $\text{COH}_3^-$ -Ionen aus Methanol.

### 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 können.

Ion	Resonanzeinfang (Maximum)	Paarbildung (90 eV)	$AP$ (eV) aus Resonanzeinfang		
$\text{H}^-$	1660	6240	$5,8 \pm 0,3$ (aus $\text{H}_2\text{O}$ )	$7,0 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,4$
$\text{C}^-$	—	330			
$\text{CH}^-$	—	395			
$\text{CH}_2^-$	—	135			
$\text{CH}_3^-$	560	290	$6,2 \pm 0,3$	?	
$\text{O}^-$	670	5400	$6,6 \pm 0,4$ $7,8 \pm 0,3$ (vorwiegend aus $\text{H}_2\text{O}$ )	$8,3 \pm 0,3$	
$\text{CH}^-$	10400	3120	$7,8 \pm 0,3$ (mehrere Gruppen)		
$\text{C}_2^-$	—	660			
$\text{C}_2\text{H}^-$	42	760	$2,4 \pm 0,5$ (schwach)	$7,7 \pm 0,3$ (stark)	
$\text{C}_2\text{H}_3^-$	10	—			
$\text{C}_2\text{H}_4^-$	21	198			
$\text{C}_2\text{OH}^-$	167	364	$7,9 \pm 0,3$ (mehrere Gruppen)	$14,8 \pm 0,5$	
$\text{C}_2\text{OH}_3^-$	670	230	$5,8 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,3$	
$\text{C}_2\text{OH}_5^-$	167	240	$2,6 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$	

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

nen. Tab. 13 gibt wieder einen Überblick über die erfaßten Ionensorten und Appearance-Potentiale. Die erste starke Gruppe von  $\text{H}^-$ -Ionen entstammt sicherlich dem aus thermischer Dissoziation entstammenden  $\text{H}_2\text{O}$ . Da  $\text{CH}_3^-$  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  $\text{O}^-$ -Ionen stammen ebenfalls überwiegend aus  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $\text{OH}^-$  wurde nur ein einziges, etwas breiteres Maximum gefunden; wegen des ersten hohen  $AP$ -Wertes können aber wieder zahlreiche Prozesse mitwirken.

Bei  $\text{C}_2\text{H}^-$  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  $\text{H}_2$  ( $4,5 \text{ eV}$ ) unterscheiden sollten. Vermutlich spielen auch hier kinetische und Anregungsenergien eine Rolle. Beim  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  konnten 3 Resonanzeinfänge beobachtet werden von etwa gleicher Intensität, von denen die 3. Gruppe bei Sekundärprozessen entsteht<sup>9</sup>. 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. hierzu<sup>9</sup>).

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

Die Intensitäten sind hier mäßig groß, am weitaus häufigsten tritt  $\text{OH}^-$  in Erscheinung. Das Intensitätsmaximum niedriger Energie der  $\text{H}^-$ -Ionen rührt vermutlich vom  $\text{H}_2\text{O}$  her. Auch bei  $\text{O}^-$  wird man mit einem wesentlichen Anteil an Ionen aus  $\text{H}_2\text{O}$  rechnen müssen. Die Intensitäten für  $\text{C}_2\text{H}_3^-$ , das bei dieser Substanz besonders häufig auftritt, für  $\text{COH}^-$  und  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^-$  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  $\text{OH}^-$  mit  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  gebildet wird<sup>9</sup>. 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)	A P (eV)		
H <sup>-</sup>	2630	5,9 ± 0,3 (aus H <sub>2</sub> O?)	6,8 ± 0,3 (Überlagerung)	
CH <sup>-</sup>	2			
CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	24			
O <sup>-</sup>	1150	6,7 ± 0,3 (vorwiegend aus H <sub>2</sub> O)	8,2 ± 0,3	
OH <sup>-</sup>	4700	7,2 ± 0,3 (Überlagerung)		
C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	24			
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71	7,7 ± 0,3 (Überlagerung)		
COH <sup>-</sup>	94	7,4 ± 0,3		
COH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,7			
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,4			
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,4			
C <sub>3</sub> OH <sup>-</sup>	33			
C <sub>3</sub> OH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19			
C <sub>3</sub> OH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	1			
C <sub>3</sub> OH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	42	7,3 ± 0,3		
C <sub>3</sub> OH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	1090	5,8 ± 0,3	7,0 ± 0,4	
C <sub>3</sub> OH <sub>7</sub> <sup>-</sup>	180	2,6 ± 0,3	5,7 ± 0,3	6,8 ± 0,5 (aus Sekundärprozessen)

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

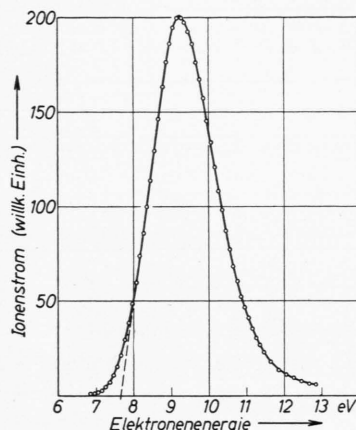
D. i-Propanol i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH:

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

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

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

Ionen entstammen zum Teil wieder dem H<sub>2</sub>O. Obwohl etwa zehn Dissoziationsmöglichkeiten zu OH<sup>-</sup> führen können, hat die Intensitätskurve den Charakter eines einzelnen Resonanzeinfangprozesses (Abb. 10). Die Ionen C<sub>2</sub>HO<sup>-</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>-</sup> sind auch schon bei Äthanol aufgetreten. Beim C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sup>-</sup> treten wieder 3 Maxima auf, von denen das dritte analog zu den anderen Alkoholen Molekülreaktionen, die durch OH<sup>-</sup>-Ionen ausgelöst werden, zuzuschreiben ist<sup>9</sup>. Aus der Energiebilanz ergibt sich  $EA(C_3H_7O) \geq 1,7$  eV.

Abb. 10. OH<sup>-</sup>-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 Resonanzeinfang, z. B. die Ionen C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O<sup>-</sup>. Auch die Intensitätskurven der C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O<sup>-</sup>-Ionen sind sehr ähnlich. Die Elektronenaffinitäten der C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O<sup>-</sup>-Ionen sind alle etwa  $\geq 1,5$  eV.

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