

# Die kinetische Energie ionisierter Molekülfragmente

## II. Untersuchungen an einfachen Paraffinen\*

Von R. FUCHS und R. TAUBERT

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig

(Z. Naturforschg. **19 a**, 494—506 [1964]; eingegangen am 27. Dezember 1963)

The deflection method has been used to measure the initial energy distribution functions  $W_E$  of nearly all fragment ions from methane, ethane, propane, both butanes and in addition of some ions from pentanes and hexanes at an electron energy of 75 eV. The results of these experiments can be condensed into the following rules:

1) The initial energy distributions of ions which have lost only H-atoms do not show any structure. The shape of these distributions may be called quasithermal. The average kinetic energy of ions with a quasithermal distribution is monotonically increasing with the number of C—H bonds to be broken during the formation of the respective ion.

2) The distributions of ions which have lost one or more but not all C-atoms, normally consist of a quasithermal group and a so called satellite group of rather high kinetic energy. The  $\text{CH}_3^+$  satellites are well known examples. For a certain compound the satellite groups of ions with the same C-number have nearly equal average kinetic energy. On mass number 28 of the butanes, n-pentane and n-hexane and on mass number 42 of n-hexane two satellites are observed.

3) The initial energy distributions of  $\text{H}^+$  and  $\text{H}_2^+$  originating from paraffin molecules show pronounced structure.

Die in einer vorangehenden Arbeit (I)<sup>1</sup> beschriebene Ablenkmethod wurde benutzt, um die Anfangsenergie ionisierter Bruchstücke von vielatomigen Molekülen zu messen. Zur Ionisierung wurden Elektronen mit einer Energie von etwa 75 eV verwendet. Die ausschließliche Verwendung niederenergetischer Elektronen stellt bereits eine wesentliche Aussage über die Art des Dissoziationsprozesses dar: Da diese relativ langsamen Elektronen nicht in der Lage sind, auf die viel schwereren Atome des Moleküls so viel Energie zu übertragen, daß die Bindungskräfte des Moleküls überwunden werden könnten, kann es sich bei der primären Folge des Elektronenstoßes nur um eine elektronische Anregung des Moleküls handeln. Die Dissoziation ist dann erst eine mögliche Folge dieser vorangehenden Anregung. Ähnliches gilt für den Photonenstoß, während man beim Stoß von Teilchen vergleichbarer Masse (Protonen, Neutronen usw.) auch mit einer direkten Impulsübertragung zu rechnen hat. Die Beschränkung auf die Untersuchung von Ionen hat natürlich ihren Grund in der einfacheren Manipulierbarkeit und Nachweisbarkeit geladener Teilchen verglichen mit neutralen Bruchstücken. Immerhin werden viele prinzipiellen Überlegungen und Ergebnisse in gleicher Weise für dissoziative Ionisationen wie auch für reine Neutralzerfälle gültig sein.

Das Auftreten von Ionen mit kinetischer Energie beim Zerfall einfacher, insbesondere zweiatomiger Moleküle ist seit BLEAKNEY (1930)<sup>2,3</sup>, der sich als erster mit diesem Problem beschäftigte, im Prinzip geklärt. Die Verhältnisse lassen sich an Hand der zu verschiedenen Elektronenzuständen des Moleküls gehörigen Potentialkurven einfach übersehen. Bei Molekülen, die sich aus mehr als zwei Atomen zusammensetzen, treten an die Stelle der Potentialkurven vieldimensionale Potentialflächen. Gleichzeitig nimmt die Zahl der Zustände sehr schnell mit der Zahl der zu einem Molekül gehörigen Atome zu, so daß u. U. statistische Methoden zur Beschreibung der Dissoziationsvorgänge herangezogen werden können<sup>4</sup>.

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung, Stuttgart, 24.—28. Sept. 1962, sowie auf dem Symposium on Unimolecular Reactions in the Mass Spectrometer and Related Topics in Chemical Kinetics, Salt Lake City, 7.—10. Juli 1963.

<sup>1</sup> R. TAUBERT, Z. Naturforschg. **19 a**, 484 [1964]; voranstehende Arbeit.

<sup>2</sup> W. BLEAKNEY, Phys. Rev. **35**, 1180 [1930].

<sup>3</sup> Weitere Literaturhinweise bei F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York 1957, S. 92 ff.

<sup>4</sup> H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. **38**, 667 [1952]. — H. M. ROSENSTOCK, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, The Mass Spectra of Large Molecules II — The Application of Absolute Rate Theory, Techn. Rep. No. II, June 25, 1952. Univ. of Utah, Inst. f. Study of Rate Processes, Salt Lake City.



Über die kinetische Energie der Fragment-Ionen vielatomiger Moleküle ist wenig bekannt. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse beziehen sich auf zufällig oder speziell herausgegriffene Ionen<sup>5-11</sup>. Da beim Zerfall eines vielatomigen Molekül-Ions die Entstehung eines bestimmten Bruchstück-Ions kein völlig unabhängiges Ereignis ist, sondern nur im Zusammenhang mit der Vielzahl der gleichzeitig entstehenden möglichen Bruchstück-Ionen zu beschreiben und zu verstehen ist, wird es darauf ankommen, ohne Rücksicht auf die Bildungswahrscheinlichkeit oder die Größe der kinetischen Energie, möglichst alle Ionen zu untersuchen. Nur aus dem Nebeneinander aller Informationen wird es möglich sein, systematische Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Die von uns untersuchten Paraffine sind in diesem Zusammenhang als nachgerade klassische Beispiele vielatomiger Moleküle anzusehen. Anfänge derartig systematischer Untersuchungen sind bereits in zwei früheren Arbeiten A<sup>12</sup> und B<sup>13</sup> enthalten. Die in A benutzte Methode zur Energiemessung lieferte dabei nur ein einparametrisches Ergebnis, d. h. man konnte nur qualitative Aussagen über die mittlere Anfangsenergie der untersuchten Ionen erhalten. Vollständige Kenntnis der kinetischen Energie heißt aber insbesondere Kenntnis ihrer Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W_E(E)$ . Verteilungsfunktionen  $W_E$  der Propan-Fragment-Ionen haben wir bereits in der Arbeit B mitgeteilt. Die vorliegende Arbeit stellt eine Erweiterung und Vertiefung der in B beschriebenen Untersuchungen dar.

## 1. Apparatur

Die von uns benutzte Versuchsanordnung und Methodik wurde eingehend in I beschrieben. Die Anfangsenergie wird aus der Divergenz des betreffenden Ionenbündels ermittelt. Dieses Bündel wird durch Anlegen einer veränderlichen Spannung  $U_d$  an ein Ablenkplattenpaar an einem engen Auffängerspalt vorbeigeführt. Als primäres Ergebnis erhält

man den Ionenstrom  $I$  als Funktion der Ablenkspannung  $U_d$ . Wie in I gezeigt wurde, ergibt sich durch Differentiation direkt die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W_E$  der Anfangsenergie:

$$dI/dU_d = \text{const } W_E. \quad (1)$$

Nach I, 2 und 1, 6 muß dabei vorausgesetzt werden, daß  $W_E$  — d. i. die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Geschwindigkeitsraum — kugelsymmetrisch ist. Diese Annahme wird im folgenden durchgehend gemacht. Ob diese Annahme berechtigt ist, kann erst in den Teilen III und IV diskutiert werden.

Ist  $n$  die Zahl der Elementarladungen des betreffenden Ions, so gilt

$$U_d^2 = a E/n. \quad (2)$$

Über die Bestimmung der Proportionalitätskonstanten  $a$  siehe den folgenden Abschnitt 2.

Die Ionenquelle mit der erforderlichen Blendenanordnung und den beiden Ablenkplatten war in einem kommerziellen Massenspektrometer vom Typ MS 2 (AEI-Manchester) montiert (siehe I).

Wegen der starken Ausblendung an Ionenquellen- und Auffängerspalt ist die Anordnung extrem intensitätsarm. Zur Erzielung brauchbarer Ionenströme mußte daher der Gasdruck in der Ionenquelle etwa das zehn- bis zwanzigfache des beim MS 2 für analytische Zwecke üblichen Gasdruckes betragen. Dank der hohen Ziehspannung brauchte dabei trotz der hohen Drucke nicht mit störenden Ionen-Molekülreaktionen gerechnet zu werden. Soweit im folgenden von kinetischer Energie und von Verteilungen die Rede ist, sind stets die *Anfangsenergie* und die Anfangsenergieverteilungen gemeint (siehe I).

## 2. Kalibrierung

Die Proportionalitätskonstante  $a$  in der Beziehung (2) kann im Prinzip aus den geometrischen Abmessungen des Ablenkkondensators und der übrigen Anordnung errechnet werden<sup>14</sup>. Diese Berechnung

<sup>5</sup> P. KUSCH, A. HUSTRLID u. J. T. TATE, Phys. Rev. **52**, 843 [1937].

<sup>6</sup> A. HUSTRLID, P. KUSCH u. J. T. TATE, Phys. Rev. **54**, 1037 [1938].

<sup>7</sup> J. A. HIPPLE, R. E. FOX u. E. U. CONDON, Phys. Rev. **69**, 347 [1946].

<sup>8</sup> F. L. MOHLER, V. H. DIBELER u. R. M. REESE, J. Chem. Phys. **22**, 394 [1954].

<sup>9</sup> J. D. MORRISON u. H. E. STANTON, J. Chem. Phys. **28**, 9 [1958].

<sup>10</sup> H. E. STANTON, J. Chem. Phys. **30**, 1116 [1959].

<sup>11</sup> T. TSUCHIYA, J. Chem. Phys. **36**, 568 [1962].

<sup>12</sup> R. TAUBERT, in Advances in Mass Spectrometry I, edit. by J. D. WALDRON, Pergamon Press, London 1959, S. 489 ff. Im folgenden mit A bezeichnet.

<sup>13</sup> J. BRACHER, H. EHRHARDT, R. FUCHS, O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, in Advances in Mass Spectrometry II, edit. by R. M. ELLIOTT, Pergamon Press, Oxford 1963, S. 285 ff. Im folgenden mit B bezeichnet.

<sup>14</sup> R. TAUBERT, Diplomarbeit, Göttingen 1951.

erscheint uns jedoch besonders im Hinblick auf die Streufeldkorrekturen recht unsicher. Statt dessen beziehen wir uns auf bereits veröffentlichte Daten für die Verteilung des  $\text{CH}_3^+$ -Ions von Propan, soweit die Energiemessungen dabei auf direktem Wege vorgenommen wurden, d. h. mit der Gegenfeldmethode oder über die Energiedispersion des magnetischen Sektorfeldes bzw. eines zusätzlichen elektrischen Radialfeldes.

Die  $\text{CH}_3^+$ -Verteilung von Propan zeigt zwei völlig getrennte Ionengruppen: eine *quasithermische* Gruppe geringer Energie und eine sehr intensive *Satellitgruppe* relativ hoher Anfangsenergie (siehe Abb. 8 b). Der Energieabstand zwischen den beiden Gruppenmaxima läßt sich recht gut bestimmen. Tab. 1 zeigt die bisher in der Literatur mitgeteilten Daten.

Autoren	Methode	Energiedifferenz
MOHLER u. a. <sup>8</sup>	Energiedispersion Magnetfeld	2,2 eV
STANTON <sup>11</sup>	Elektrisches Radialfeld	2,3 eV
TSUCHIYA <sup>11</sup>	Energiedispersion Magnetfeld	2,4 eV
OLMSTED <sup>15</sup>	Energiedispersion Magnetfeld	2,4 eV
STEVENSON <sup>16</sup>	Energiedispersion Magnetfeld	2,9 eV
	Mittelwert	2,44 eV

Tab. 1. Energiedifferenz zwischen dem Maximum der quasithermischen Gruppe und dem Maximum der Satellitgruppe in der  $\text{CH}_3^+$ -Verteilung von Propan.

Der letzte Zahlenwert der Tab. 1 fällt merklich heraus. Da aber zunächst kein Grund zu sehen ist, bestimmte Ergebnisse zu bevorzugen, benutzen wir für die Kalibrierung das ungewogene Mittel aller uns bekannten und in Tab. 1 aufgeführten Meßwerte. Die noch bestehende Unsicherheit der Kalibrierung wiegt beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen nicht schwer, da sich die in zwei weiteren Arbeiten III und IV anschließende Diskussion unserer Ergebnisse hauptsächlich mit dem Verhalten der *relativen* Anfangsenergie befaßt. Soweit *absolute* Energiewerte diskutiert werden, ist die absolute Meß-

genauigkeit immerhin ausreichend, um die Schlußfolgerungen in III und IV zu rechtfertigen.

Bei den in Tab. 1 angeführten Methoden besteht eine ausgesprochene Schwierigkeit, die Energie des Maximums der quasithermischen Gruppe und damit den Energienullpunkt zu bestimmen. In Verbindung mit unseren eigenen Messungen und der aus Tab. 1 gewonnenen Energiedifferenz ist es jedoch kein Problem, die Energiewerte für die beiden Gruppenmaxima zu bestimmen. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{Wahrscheinlichste Energie} \\ \text{der quasithermischen Gruppe} &= 0,05_0 \text{ eV}, \\ \text{Wahrscheinlichste Energie} \\ \text{der Satellitgruppe} &= 2,5_0 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Zur Kontrolle wurde täglich ein- bis zweimal die  $\text{CH}_3^+$ -Verteilung von Propan aufgenommen. Die zum Satellitmaxima gehörenden  $U_d^2$ -Werte streuten um etwa  $\pm 2\%$ .

Auf eine Kalibrierung der Energieskala über die thermische Verteilung von Molekülonen<sup>17</sup>, die bei Gleichheit von Gastemperatur und meßbarer Wandtemperatur im Ionisationsraum z. B. durch die Beziehung zwischen der wahrscheinlichsten Energie  $E_w$  (Maximum der Verteilungskurve) und der Temperatur

$$E_w = k T/2$$

möglich wäre, mußte hier verzichtet werden, da bei der von uns benutzten Ionenquelle eine einheitliche Temperatur für die Wände des Ionisationsraumes nicht gewährleistet war.

### 3. Gewinnung der $W_E$ -Verteilungen

Zur Aufnahme einer Verteilungskurve  $W_E$ , im folgenden auch mit  $W(E)$  bezeichnet, wurde die Ablenkspannung  $U_d$  über ein von einem Synchronmotor angetriebenes Helipot-Potentiometer proportional zur Zeit  $t$  verändert und die Stromverteilung  $I(U_d)$  mit dem eingebauten 10-Volt-Kompensationsschreiber des MS 2 registriert. Gleichzeitig wurde die Eingangsspannung des Schreibers einem einfachen RC-Differenzierglied zugeführt und die differenzierte Stromverteilung  $dI/dU_d$  mit Hilfe eines 10-mV-Speedomax-Schreibers aufgezeichnet. Die Papierverschiebe der beiden Schreiber waren ebenfalls von Synchronmotoren angetrieben. Bezeichnet man die

<sup>15</sup> J. A. OLMSTED, Thesis, Univ. of California 1963, UCRL-10687.

<sup>16</sup> D. P. STEVENSON, private Mitteilung.

<sup>17</sup> C. E. BERRY, Phys. Rev. **78**, 597 [1950]. — V. L. TAL'ROSE u. E. L. FRANKEVICH, Zh. Tekhn. Fiz. **26**, 497 [1956]. Übersetzt in Soviet Phys. — Tech. Phys. **1**, 479 [1957].

Abszissenlänge auf dem Registrierstreifen mit  $X$  und wählt als jeweiligen Nullpunkt die Stelle des Maximums der Intensitätsverteilung  $I(U_d)$ , so gilt:

$$U_d = \text{const} \cdot t = \text{const} \cdot X,$$

$$dI/dU_d = \text{const} \cdot dI/dt = \text{const} \cdot dI/dX. \quad (3)$$

Ein Beispiel einer solchen Doppelregistrierung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Hierbei handelt es sich um die Ionen mit der Massenzahl 29 ( $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ) von n-Pentan. Die erste Ableitung der gemessenen Intensitätsverteilung läßt deutlich zwei Ionengruppen erkennen: eine quasithermische Gruppe geringer Anfangsenergie und eine Satellitgruppe. [Die  $W(E)$ -Verteilung erscheint wegen der Symmetrie der Intensitätsverteilung zweimal, wobei im Energienullpunkt das Vorzeichen wechselt.]

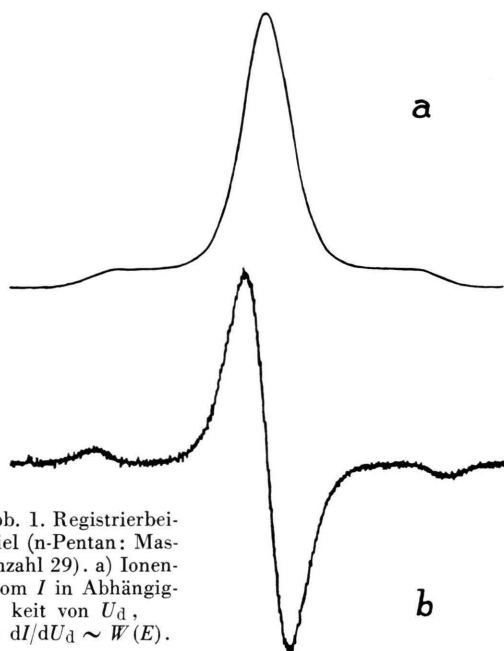


Abb. 1. Registrierbeispiel (n-Pentan: Massenzahl 29). a) Ionenstrom  $I$  in Abhängigkeit von  $U_d$ , b)  $dI/dU_d \sim W(E)$ .

Für die Auswertung wurden lediglich die differenzierten Kurven  $dI/dU_d$  benutzt. Der Gang der Auswertung mag an Hand der Abb. 2 verfolgt werden. Zunächst wird die Originalkurve (Abb. 2 a) durchgepaust und dabei geglättet (Abb. 2 b). Dann werden die Beträge der Ordinatenwerte links und rechts des Nullpunktes gemittelt, geeignet normiert und über  $X^2$  erneut aufgetragen (Abb. 2 c). Auf eine Korrektur hinsichtlich des Einflusses endlicher Spaltweiten wurde dabei in allen Fällen verzichtet.

Nach (1), (2) und (3) ist

$$dI/dX = \text{const} \cdot W(E),$$

$$X^2 = \text{const} \cdot E. \quad (4)$$

Die Proportionalitätskonstante ergibt sich durch die in Abschnitt 2 beschriebene Kalibrierung.

Die oben erwähnte Glättung beim Übergang von der Originalkurve Abb. 2 a zu Abb. 2 b ist etwas

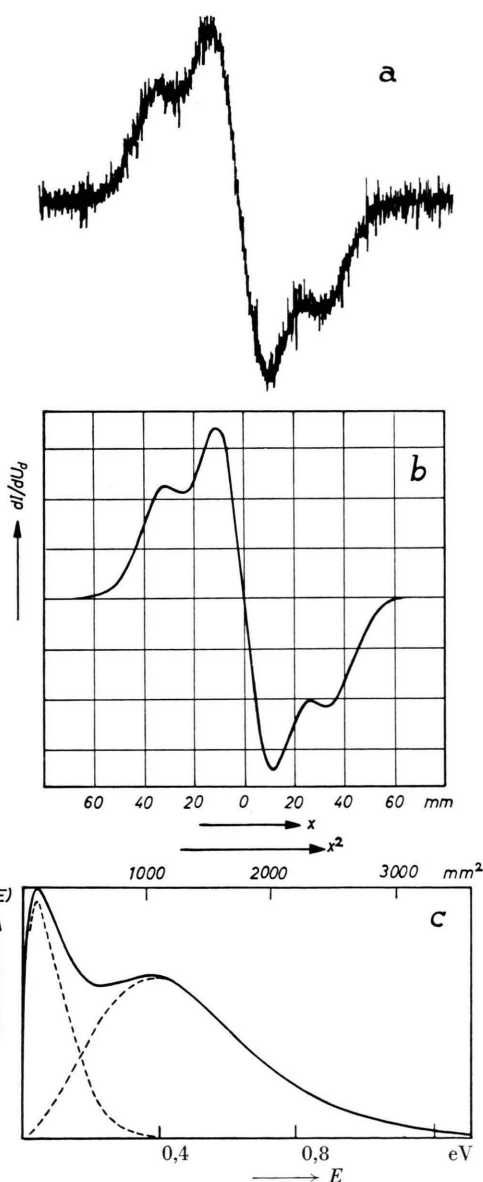


Abb. 2. Registrier- und Auswertebeispiel (neo-Pentan: Massenzahl 42). a)  $dI/dU_d$ , Registrierkurve, b)  $dI/dU_d \sim dI/dX$ , geglättete Kurve, c)  $dI/dX$ , gemittelt und normiert, aufgetragen über  $X^2 \sim E$ .



problematisch, da sie nicht völlig frei von subjektiver Willkür ist. Die Verhältnisse in Abb. 1 sind dabei als günstig zu betrachten, die Verhältnisse in Abb. 2 als mittelmäßig. Das Vorliegen ungünstiger Verhältnisse mag Abb. 3 illustrieren: Die sehr intensitätsarme Satellitengruppe kommt erst nach Umschalten auf maximale Empfindlichkeit zum Vorschein. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist schlecht. Ein kleines Signal-Rausch-Verhältnis birgt die Gefahr in sich, daß vorhandene Strukturen übersehen oder nicht vorhandene Strukturen in die Originalkurven hineingelesen werden. Die letztere Möglichkeit glauben wir weitgehend ausgeschaltet zu haben: Bei der Glättung wurden Strukturen nur dann berücksichtigt, wenn sie an wiederholten Aufnahmen der gleichen Verteilung zweifelsfrei als real erkannt wurden. Nicht ausgeschlossen werden kann dagegen die andere Möglichkeit, daß nämlich vorhandene Strukturen nicht als solche erkannt wurden.

Neben einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis kann natürlich auch das begrenzte Energieauflösungsvermögen und die dadurch bedingte Verwaschung dazu führen, daß Strukturen und Gruppenbildungen unerkannt bleiben. In manchen Fällen könnte hier wohl das Studium der zweiten Ableitung weitere Einsichten ermöglichen.

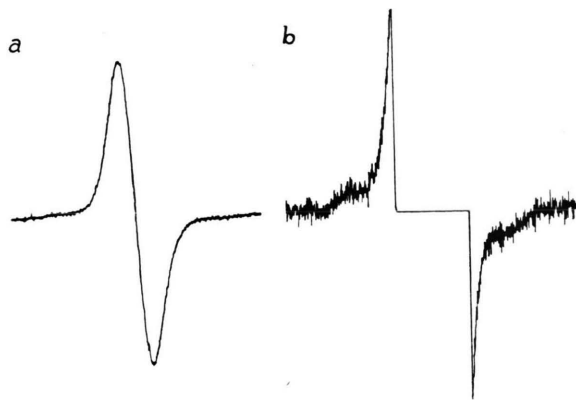


Abb. 3. Registrierbeispiel (neo-Pentan:Massenzahl 56). Quasi-thermische Gruppe mit sehr schwachem Satellit. In b ist die Verstärkung gegenüber a um den Faktor 8 erhöht. Im mittleren Teil der Registrierung b wurde das Signal vom Schreiber abgeschaltet, um eine Übersteuerung zu vermeiden.

Inwieweit die auf die eben beschriebene Weise gewonnenen Verteilungsfunktionen  $W(E)$  ganz allgemein mit den tatsächlichen Anfangsenergieverteilungen übereinstimmen, läßt sich objektiv z. Zt. noch nicht entscheiden, da keine Verteilung bekannt ist, die als Testobjekt dienen könnte. Die thermische

Energieverteilung stellt einen für diese Zwecke ungeeigneten Sonderfall dar, da die zugehörige Verteilung  $W_b$  in allen drei Koordinaten separierbar ist (I, 7). Eine teilweise  $x$ - oder  $z$ -Ausblendung würde sich bei einer separierbaren Funktion nicht bemerkbar machen. Die richtige Wiedergabe von Verteilungsfunktionen mit diesen Eigenschaften stellt daher nur eine notwendige – nicht aber hinreichende Bedingung für das einwandfreie Funktionieren einer Meßanordnung dar.

Für thermische Verteilungen

$$W(E) = \text{const } \sqrt{E} \exp(-E/kT)$$

folgt eine lineare Beziehung

$$\lg I(U_d) = -c_1 U_d^2 + c_2 \quad (5)$$

zwischen  $\lg I$  und dem Quadrat der Ablenkspannung. Diese Linearität war bei uns für die ersten  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Größenordnungen von  $I$  erfüllt. Die bei noch kleineren Strömen beobachteten Abweichungen schreiben wir der unvollkommenen Temperaturhomogenität der den Ionisationsraum begrenzenden Wandflächen zu.

#### 4. Anfangsenergieverteilungen einfach geladener Ionen

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, innerhalb eines bestimmten Massenspektrums Ionen mit gleicher Kohlenstoffzahl zusammenzufassen und zusammen zu diskutieren. Als „ $C_i$ -Gruppe“ – oder kurz „ $C_i^+$ “ – soll also die Gesamtheit der Ionen  $C_iH_n^+$  mit  $0 \leq n \leq 2i+2$  verstanden werden. Grenzfälle sind die  $C_{\max}$ , d. h. Ionen, die nur H-Atome verloren haben einschließlich des undissoziierten Molekülions (parent ion) und die  $C_0$  mit den Ionen  $H^+$  und  $H_2^+$ .

Nun läßt sich aber nicht in allen Fällen die Art des Ions von vornherein aus der Lage im Spektrum eindeutig festlegen, da das Massenspektrometer ja nicht nach der Massenzahl  $M$  sortiert, – die für C-Zahlen  $\leq 6$  eine eindeutige Zuordnung ermöglichen würde – sondern nach dem Wert von  $M/n$ , wobei  $n$  die Zahl der Elementarladungen angibt, mit denen das betreffende Ion behaftet ist. Insbesondere können sowohl einfach als auch doppelt geladene Ionen an der gleichen Stelle im Spektrum erscheinen, die im folgenden jedoch immer mit der Massenzahl  $M$  des einfach geladenen Ions bezeichnet werden soll. Wir werden also von der Verteilung auf

$M/e$	Ion	Anfangsenergien der Satellitgruppen (eV)								
		Äthan	Äthylen	Propan	n-Butan	i-Butan	n-Pentan	neo-Pentan	n-Hexan	3 Methyl-Pentan
12	C <sup>+</sup>	c (2,17)	c 2,11	b 2,46	a 2,55	a 2,42				
13	CH <sup>+</sup>	b 2,47	b 2,35	a <b>2,65</b>	a 2,52	a 2,65				
14	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	a <b>2,26</b>	a <b>2,36</b>	a <b>2,66</b>	a <b>2,53</b>	a <b>2,72</b>	a <b>2,39</b>	a <b>2,70</b>	a <b>2,33</b>	
15	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	a <b>2,24</b>		a <b>2,50</b>	a <b>2,36</b>	a <b>2,51</b>	a <b>2,13</b>	a <b>2,40</b>	a <b>2,06</b>	a <b>2,33</b>
16	CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + C <sup>13</sup> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>			a 2,50	a 2,36	a 2,65				
25	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>			c (1,55)	b 1,91	—			b 1,90	
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>			b (1,40)	a <b>2,14</b>	b 1,98	a <b>2,01</b>	b 2,20	b 1,96	
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>			b <b>1,39</b>	a <b>2,02</b>	c 2,03	a <b>2,00</b>	b <b>2,27</b>	b <b>1,86</b>	
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>			a <b>1,22</b>	b 1,89	c 2,01	b 1,98	b (2,2)	b 1,96	
28 <sub>s</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>			—	cs 0,65	as <b>0,53</b>	bs <b>1,00</b>	—	bs 0,54	
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>			a 1,47	a <b>2,08</b>	—	a <b>1,92</b>	—	a <b>1,78</b>	
37	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>				c 0,96	c (1,04)			b 1,38	
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>				c 1,04	c (1,13)	a (1,40)	...	b 1,42	
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>				c 0,96	c 1,05	b 1,41	—	b 1,55	
40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>				b 0,91	b 0,93	b <b>1,36</b>	...	c (1,4)	
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>				b 0,87	b 0,94	b <b>1,39</b>	—	c 1,48	cs 1,05
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>				b 0,97	b 0,88	b <b>1,35</b>	—	c 1,54	—
42 <sub>s</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>				—	—	—	bs 0,46	cs 0,78	as <b>0,93</b>
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>				—	—	b (1,50)	—	a 1,74	...
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>						c 0,63	c (0,76)	c 0,96	
54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>						b <b>0,60</b>	c (0,75)	b 0,95	
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>						c (0,70)	c (0,69)	b 1,02	
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>						...	c (0,70)	b 0,98	
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>						—	—	—	
63	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>								...	
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>								...	
67	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>								c 0,52	
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>								—	

Tab. 2. Anfangsenergien der Satellitgruppen gemessen an der Stelle des Satellitmaximums. Die durch den Druck hervorgehobenen Satellitgruppen sind relativ intensiv und besonders gut meßbar, die eingeklammerten Werte sind unsicher und gehören zu schwachen oder nicht aufgelösten Satelliten. Die mit „...“ gekennzeichneten Ionen zeigen schwache Andeutungen einer Satellitgruppe, die mit „—“ gekennzeichneten Ionen zeigen keinerlei Andeutung. Ist überhaupt kein Zeichen angegeben, so wurde die Verteilung des betreffenden Ions nicht untersucht.

Massenzahl  $M$  sprechen oder kurz von der Verteilung  $M$  und meinen damit die 1. Ableitung der gemeinsamen Intensitätsverteilung aller an dieser Stelle des jeweiligen Spektrums auftretenden Ionen. Dabei ist zu beachten, daß sich der Energiemaßstab für zweifach geladene Ionen gegenüber einfach geladenen Ionen um den Faktor 2 unterscheidet. Entsprechend werden wir unter der  $C_i$  zunächst alle Ionen verstehen, die an den Stellen des Spektrums erscheinen, an denen einfach geladene Ionen mit  $i$  C-Atomen auftreten können. Die Frage, inwieweit es sich bei den gemessenen Verteilungen tatsächlich um einfach geladene Ionen mit  $i$  C-Atomen handelt, oder ob mehrfach geladene Ionen beteiligt sind, soll — soweit überhaupt möglich — erst im Verlauf der nachfolgenden Diskussion geklärt werden.

In Abb. 4 a, 4 b und 4 d sind die Verteilungen  $W(E)$  für die  $C_{\max}$  von Methan, Äthan und i-Butan

wiedergegeben. Für n-Butan ergibt sich praktisch das gleiche Bild wie für i-Butan. Für Propan waren die Verteilungen der  $C_{\max}$  bereits in der Arbeit B aufgezeigt worden. Die Normierung ist willkürlich so gewählt worden, daß alle  $W(E)$  im Verteilungsmaximum gleich sind. Auf diese Weise kann man zwar nicht eigentlich mehr von Wahrscheinlichkeitsverteilungen sprechen, wohl aber läßt sich die stetige Veränderung der Verteilungsform anschaulich schnell erfassen.

Die den Molekül-Ionen zugehörigen Verteilungen sind — wie schon erwähnt — die der Gastemperatur entsprechenden thermischen Verteilungen. Das wesentliche Merkmal der  $C_{\max}$  ist es nun, daß auch die Verteilungen der anderen zugehörigen Ionen ähnlich der des Molekül-Ions völlig strukturlos sind und daß lediglich ihre Breite mit der Zahl der abdissoziierten H-Atome monoton zunimmt. Wegen ihrer Ähnlichkeit mit thermischen Verteilungen nennen wir diese

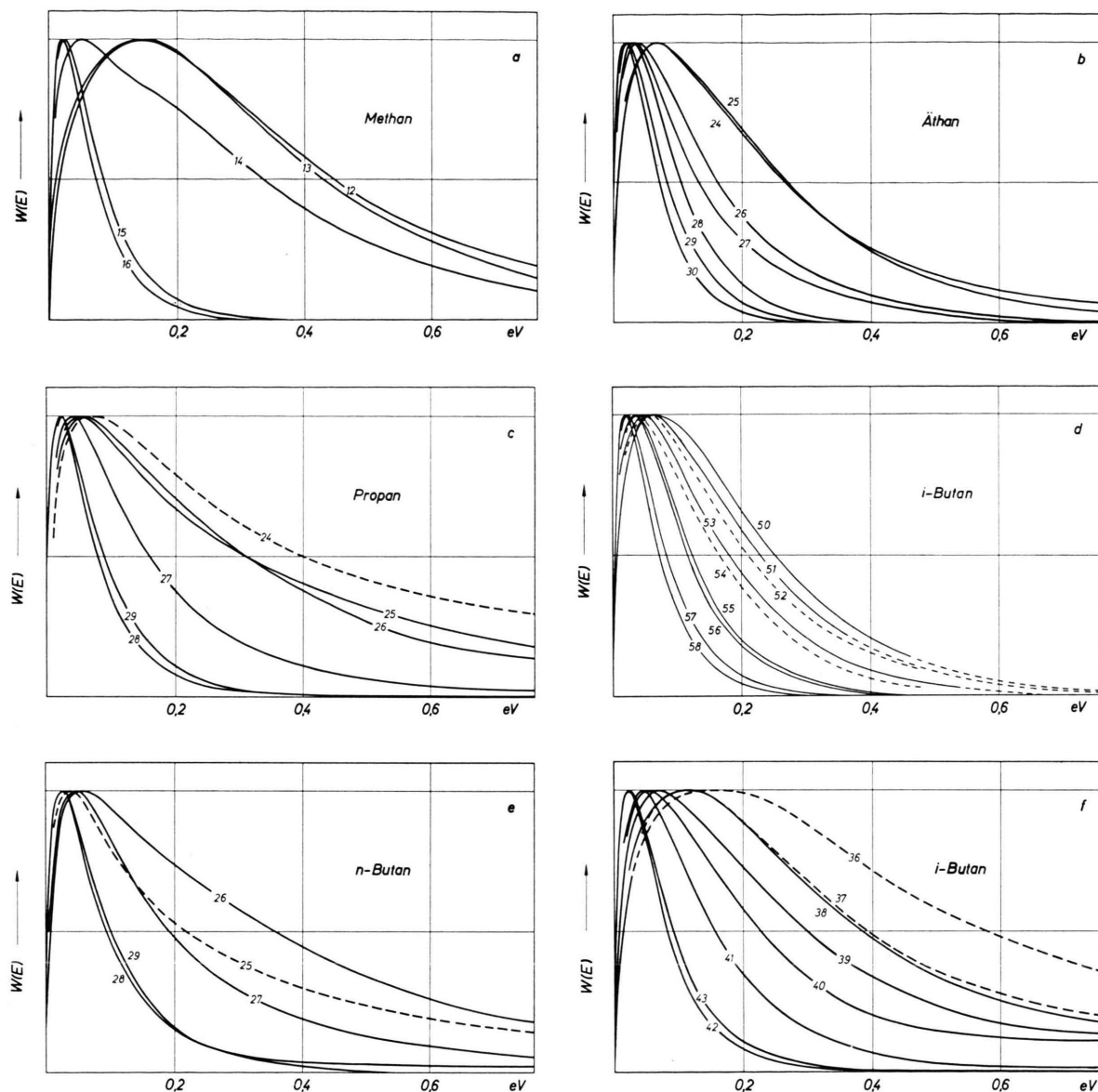


Abb. 4. Quasithermische Verteilungen.  $W(E)$  aufgetragen über der Anfangsenergie  $E$ . Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die zugehörige Massenzahl. Es wurde willkürlich auf gleiche Maximalhöhe der Verteilungen normiert. Die gestrichelten Kurven sind aus Intensitätsgründen als relativ unsicher anzusehen. Die in Abb. 5 und 6 gezeigten Satellitgruppen sind noch nicht abgezogen, sondern liegen lediglich außerhalb des wiedergegebenen Energiebereiches.

Form „*quasithermisch*“. Eine erkennbare Ausnahme von dieser Strukturlosigkeit macht nur die Verteilung für  $\text{CH}_2^+$  in Methan. Die in Abb. 4 a angedeutete Schulter ist gut reproduzierbar und muß als real angesehen werden. Sie deutet darauf hin, daß das  $\text{CH}_2^+$ -Ion in Methan auf mindestens zwei verschiedene Weisen gebildet werden kann<sup>9</sup>. Jeder der beiden Zerfallsmöglichkeiten entspricht eine eigene An-

fangsenergieverteilung. Die Maxima der beiden Verteilungen liegen offensichtlich so weit auseinander, daß in der Gesamtverteilung noch die Andeutung einer Struktur merklich bleibt. In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob die anderen Verteilungen, bei denen keine solche Struktur erkennbar ist, wirklich quasithermisch und strukturlos sind, oder ob sie sich aus zwei oder noch mehr nicht

auflösbaren und aus verschiedenen Bildungsprozessen stammenden Ionengruppen zusammensetzen. In der vorliegenden Arbeit konnte diese Frage nicht weiterverfolgt werden, so daß wir uns mit diesem Hinweis begnügen müssen.

Die anderen in Abb. 4 gezeigten, nicht mehr zu einer  $C_{\max}$  gehörigen Verteilungen wollen wir ihrem äußeren Erscheinungsbild nach ebenfalls noch als quasithermisch bezeichnen. Der eben geäußerte Verdacht auf das Zusammenwirken mehrerer Ionengruppen ist hier allerdings noch stärker als bei den  $C_{\max}$ -Verteilungen. Verdächtig in dieser Hinsicht sind z. B. die Verteilungen 26 und 25 in Propan, die bei ungefähr gleicher Verteilungsbreite deutliche Unterschiede in der Form zeigen.

*Die teilweise sehr geringen Unterschiede innerhalb der Verteilungspaare 58/57, 43/42 und 29/28, deren Halbwertsbreiten nur 5–10 mV auseinanderliegen, sind gut reproduzierbar und zeigen die Leistungsfähigkeit der Methode.*

Die Verteilungen 49, 48, 37, 36, 25 und 24 sind wegen der äußerst geringen Ionenstromstärken als höchst unsicher anzusehen und sind daher in Abb. 6 gestrichelt oder ganz weggelassen. Die hier nicht wiedergegebenen Verteilungen zeigen nichts prinzipiell Neues. Die mittleren Energien aller gemessenen quasithermischen Verteilungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Verfolgt man die in Abb. 4 wiedergegebenen Verteilungen, soweit sie nicht einer  $C_{\max}$  angehören, zu höheren Energien, so findet man fast immer eine recht deutlich abgesetzte Gruppe, eine sog. *Satellitgruppe*. Abb. 5 zeigt als Beispiel Satellitgruppen, die in der  $C_2$  von Propan beobachtet werden. Das Auftreten einer Satellitgruppe ist in allen  $C_i \neq \max$ , 0 nicht als Ausnahme, sondern eher als Regelfall anzusehen. In Äthan, Propan und den Butanen werden sie praktisch ohne Ausnahme beobachtet. Höhere

Paraffine wurden von uns nicht mehr vollständig, sondern nur noch stichprobenartig untersucht. Gut ausgeprägte Satellitgruppen wurden dabei in n-Pentan ( $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$ ) und neo-Pentan ( $C_4$ ,  $C_2$ ) gefunden. Die  $C_3$  von neo-Pentan zeigt dagegen nur sehr schwache Andeutungen.

Um nun nicht jede einzelne Satellitgruppe bildlich wiedergeben zu müssen, mögen am Beispiel der Abb. 5 drei Typen von Verteilungsformen definiert werden:

Typ a:  $0 < A/B < 0,5$  (Abb. 5: 29, 28)

Typ b:  $0,5 < A/B < 1$  (27, 26)

Typ c: Kein Minimum zwischen Satellit und quasithermischer Gruppe (25).

Die von uns beobachteten Satellitgruppen sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei die eben gemachte Typeinteilung die bildliche Darstellung zu einem gewissen Grade ersetzen möge. In der Zusammenstellung fällt auf, daß die Energiewerte der Satellitmaxima innerhalb einer  $C_i$  nur sehr wenig schwanken, während die Satellitenergien verschiedener  $C_i$  deutlich voneinander abweichen.

Während normalerweise nur eine Satellitgruppe zu erkennen ist, haben wir in fünf Fällen, nämlich in den Verteilungen 28 von n-Butan, i-Butan, n-Pentan und n-Hexan sowie bei der Verteilung 42 von n-Hexan zwei Satellitgruppen gefunden. Abb. 6 zeigt davon zwei Beispiele. Ein Vergleich der beiden Satellitenergien mit den Energien der anderen  $C_2$ -Satellitmaxima zeigt, daß jeweils die Gruppe mit der größeren Anfangsenergie die „richtige“, d. h. die zu den übrigen gehörige Satellitgruppe darstellt. In Tab. 2 kennzeichnen wir die „falsche“, d. h. die Gruppe mit der kleineren Anfangsenergie durch „s“. Einen Deutungsversuch werden wir in einer weiteren Arbeit geben (IV)<sup>18</sup>.

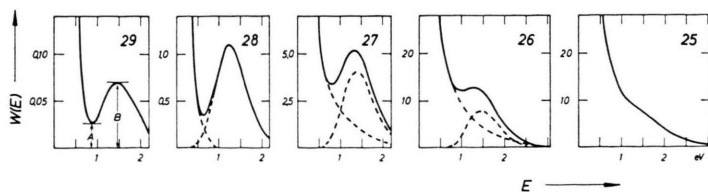


Abb. 5. Satellitgruppen in Propan.  $W(E)$  aufgetragen über der Anfangsenergie  $E$ . Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die zugehörige Massenzahl. Die Normierung ist in jedem Falle so gewählt, daß das hier nicht gezeigte Maximum der jeweiligen Verteilung (s. Abb. 4 c) gleich 100 ist. Die am Beispiel der Massenzahl

29 eingeführten Größen  $A$  und  $B$  dienen in der folgenden Weise zur Charakterisierung der Verteilungsform (Tab. 2): Typ a:  $0 < A/B < 0,5$  ( $M$  29, 28). Typ b:  $0,5 < A/B < 1$  ( $M$  27, 26). Typ c: kein Minimum zwischen Satellit und quasithermischer Gruppe.

<sup>18</sup> Nachtrag bei der Korrektur: Inzwischen wurde bei den Verteilungen 14 und 15 in n-Hexan jeweils eine zweite Satellitgruppe höherer Anfangsenergie (ca.

4,7 eV) gefunden. Dabei handelt es sich offenbar um eine dritte von den eben beschriebenen Arten verschiedene Satellitart.



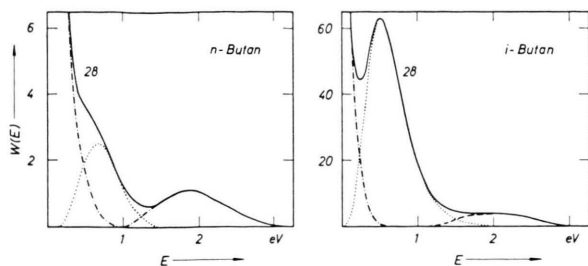


Abb. 6. Satellitgruppen auf Massenzahl 28 in den Butanen.  $W(E)$  aufgetragen über der Anfangsenergie  $E$ . Die Normierung ist so gewählt, daß das Verteilungsmaximum gleich 100 ist.

Durch Extrapolation kann die tatsächliche Verteilungsform der quasithermischen Gruppen in hinreichender Näherung ermittelt werden (siehe die Beispiele in Abb. 5). Es ist nun vorteilhaft, die strukturlösen quasithermischen Gruppen durch einen einzigen Parameter zu kennzeichnen und auf diese Weise voneinander zu unterscheiden und zu werten. Als Parameter haben wir die mittlere Anfangsenergie  $\bar{E}$  gewählt (siehe Tab. 3).

Ion	$M/e$	$\bar{E}$ in (eV)			
		Äthan	Propan	n-Butan	i-Butan
$C_2^+$	24	0,28	(0,52)	—	—
$C_2H^+$	25	0,22	0,38	0,34	(0,32)
$C_2H_2^+$	26	0,15	0,32	0,35	0,40
$C_2H_3^+$	27	0,13	0,16	0,21	0,18
$C_2H_4^+$	28	0,084	0,069	0,088	(0,11)
$C_2H_5^+$	29	0,069	0,079	0,090	0,12
$C_2H_6^+$	30	0,058	—	—	—
$C_3^+$	36	—	(0,22)	(0,45)	(0,48)
$C_3H^+$	37	—	0,21	(0,38)	(0,38)
$C_3H_2^+$	38	—	0,20	0,34	0,34
$C_3H_3^+$	39	—	0,17	0,25	0,28
$C_3H_4^+$	40	—	0,13	0,22	0,21
$C_3H_5^+$	41	—	0,092	0,11	0,13
$C_3H_6^+$	42	—	0,083	0,077	0,066
$C_3H_7^+$	43	—	0,059	0,066	0,074
$C_3H_8^+$	44	—	0,056	—	—
$C_4^+$	48	—	—	(0,19)	(0,20)
$C_4H^+$	49	—	—	(0,20)	(0,19)
$C_4H_2^+$	50	—	—	0,19	0,20
$C_4H_3^+$	51	—	—	0,17	0,18
$C_4H_4^+$	52	—	—	0,16	0,17
$C_4H_5^+$	53	—	—	0,13	0,14
$C_4H_6^+$	54	—	—	0,12	0,13
$C_4H_7^+$	55	—	—	0,090	0,097
$C_4H_8^+$	56	—	—	0,086	0,092
$C_4H_9^+$	57	—	—	0,060	0,066
$C_4H_{10}^+$	58	—	—	0,055	0,058

Tab. 3. Mittlere Anfangsenergie  $\bar{E}$  der quasithermischen Ionengruppen.

Wären alle quasithermischen Verteilungen einander exakt ähnlich, so würden sie alle durch eine lineare Transformation des Energiemaßstabes auseinander her-

vorgehen. Es würde dann genügen, z. B. die Lage des Verteilungsmaximums  $E_w$  (wahrscheinlichste Energie) oder die Energie  $E_{w/2}$  zu bestimmen, bei der die Verteilung auf der Seite zu höheren Energien auf die Hälfte des Verteilungsmaximums abgesunken ist (siehe auch I, 10). Für eine exakte thermische Verteilung gelten dann die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \bar{E}_{th} &= 3 k T / 2, \\ \bar{E}_{th} &= 3 E_{w, th} = 0,81 E_{w/2, th}. \end{aligned} \quad (6)$$

Um die in Wirklichkeit vorhandenen Formunterschiede wenigstens angenähert zu berücksichtigen, haben wir eine graphische Bestimmung von  $\bar{E}$  vorgenommen, die durch Abb. 7 verdeutlicht werden möge: Zunächst werden alle quasithermischen Verteilungen durch „Fünfstufenfunktionen“ ersetzt, wie in Abb. 7 gezeigt. Für diese Stufenfunktionen berechnen sich die mittleren Energien  $\bar{E}_5$  sehr einfach:

$$\bar{E}_5 = \frac{\sum_{i=1}^5 (E_{i,1} + E_{i,2}) (E_{i,2} - E_{i,1})}{2 \sum_{i=1}^5 (E_{i,2} - E_{i,1})} \quad (7)$$

Die Energien  $\bar{E}_5$  sind gegenüber den tatsächlichen mittleren Energien  $\bar{E}$  mit einem Fehler behaftet. Wir nehmen an, daß der relative Fehler für alle Funktionen ungefähr gleich ist. Als Korrekturfaktor können wir daher das Verhältnis

$$\bar{E}_{th} / \bar{E}_{5, th} = 3 E_{w, th} / \bar{E}_{5, th} = 0,81 E_{w/2, th} / \bar{E}_{5, th} \quad (8)$$

benutzen, so daß sich insgesamt ergibt

$$\begin{aligned} \bar{E} &= 3 E_{w, th} \cdot \bar{E}_5 / \bar{E}_{5, th} \\ \text{oder} \quad \bar{E} &= 0,81 E_{w/2, th} \cdot \bar{E}_5 / \bar{E}_{5, th}. \end{aligned} \quad (9)$$

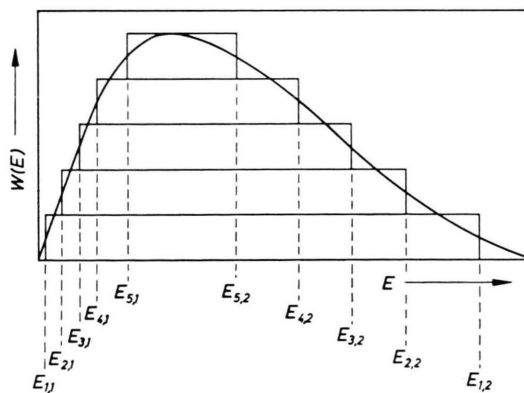


Abb. 7. Näherungsverfahren zur Berechnung der mittleren Anfangsenergie  $\bar{E}$  für quasithermische Ionengruppen (schematisch). Erläuterungen im Text.

Im wesentlichen steigt die Anfangsenergie innerhalb einer  $C_i$  monoton mit der Zahl der abdissoziierten H-Atome an, wie es bereits mit der in A beschriebenen Kennlinien-Methode festgestellt werden

konnte. Bei den damaligen Ergebnissen zeigten sich jedoch — vor allem bei verzweigten Kohlenwasserstoffen — wesentlich mehr Unterbrechungen des monotonen Anstiegs, als aus Tab. 3 abgelesen werden können. Dieser Befund hat jetzt seine Erklärung im Auftreten der Satellitgruppen gefunden. Die Kennlinienmethode liefert nur ein einparametrisches Ergebnis. Sie kann also nicht zwischen verschiedenen Strukturen einer Verteilung unterscheiden. Solange die Satellitgruppe gegenüber der quasithermischen Gruppe zu vernachlässigen ist, solange also nur ähnliche Verteilungen miteinander verglichen werden, liefert die Kennlinienmethode die gleichen Ergebnisse wie sie in Tab. 3 für die quasithermischen Ionen allein zusammengestellt sind. Die Ionen, die in A (Fig. 10) aus dem allgemeinen Trend eines monotonen Anstiegs herausfielen, sind aber gerade Ionen mit sehr schwacher quasithermischer Gruppe bei gleichzeitigem Vorhandensein eines vergleichsweise intensiven Satellits. Beispiele dafür zeigen die Abb. 2 mit der Verteilung 42 in neo-Pentan und Abb. 6 mit der Verteilung 28 in i-Butan. Weitere, hier nicht abgebildete Beispiele sind die Verteilungen 28 und 54 in n-Pentan, 28 in n-Hexan und 42 in 3-Methylpentan. Die quasithermischen Gruppen

dieser Ionen zeigen dabei, abgesehen von ihrer geringen Intensität, keinerlei Besonderheit und passen sich gut dem normalen Trend an. Insbesondere zeigt  $\bar{E}$  praktisch keinen Isomerie-Effekt.

Während in fast allen bisher besprochenen Fällen die Satellitgruppe verglichen mit der quasithermischen Gruppe nur von untergeordneter Bedeutung war, beherrscht die Satellitgruppe das Bild der  $C_1$ -Verteilungen. Beispiele zeigt Abb. 8. Zwar scheint auch bei den  $C_1$ -Verteilungen die Unterteilung in quasithermische und Satellitgruppe angebracht zu sein, doch finden sich hier eindeutige Hinweise auf eine Struktur der nur noch mit Vorbehalt als quasithermisch zu bezeichnenden Gruppe. Am deutlichsten ist eine Zweierstruktur dieser Gruppe bei den Verteilungen 14 in Äthan und 14 in i-Butan zu erkennen, doch sind zweifellos auch die Verteilungen 14 in Propan und n-Butan aus einer Satellitgruppe und mindestens zwei Gruppen niedriger Anfangsenergie aufgebaut. Als verdächtig in dieser Hinsicht müssen prinzipiell alle Verteilungen der  $C_1$  ab Äthan angesehen werden.

Die Verteilungen 12 und 13 sind wiederum aus Gründen der Intensität in allen Fällen relativ unsicher.

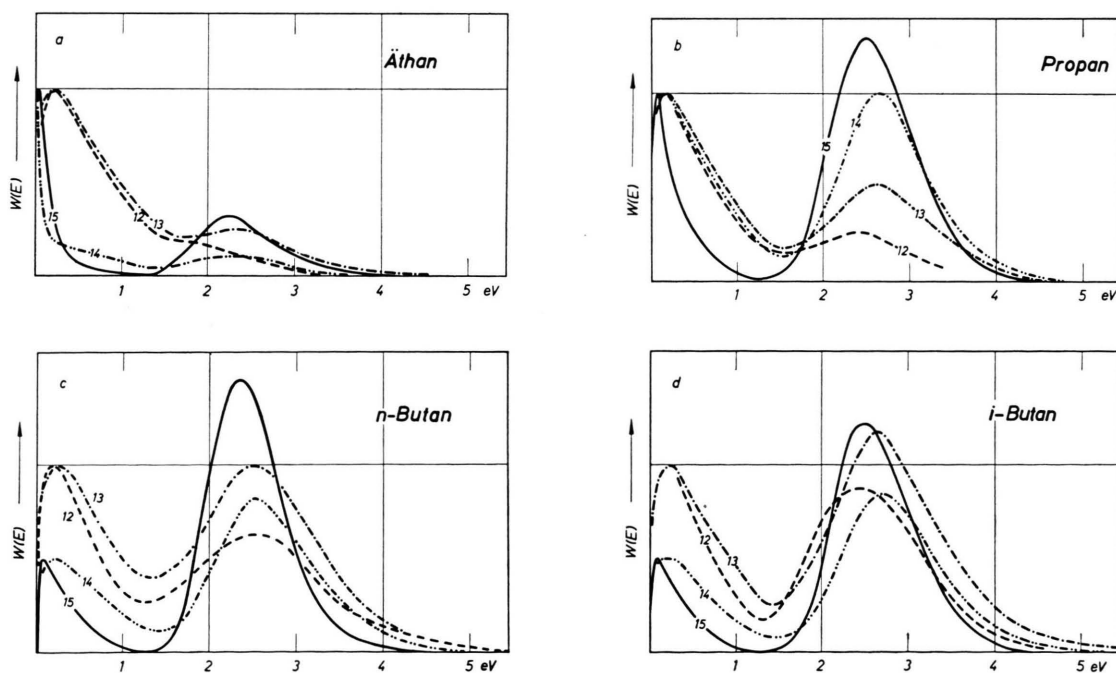
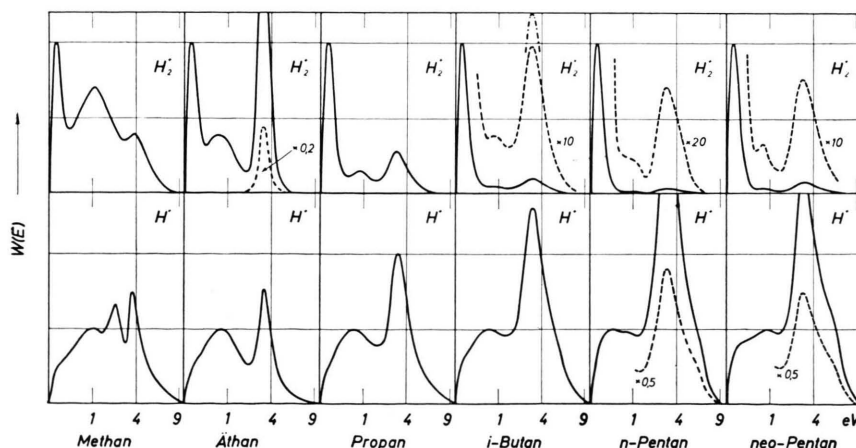


Abb. 8. Anfangsenergieverteilungen in der  $C_1$ .  $W(E)$  aufgetragen über  $E$ . Die Normierungen sind willkürlich. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die zugehörige Massenzahl.

In der  $C_0$  ist die Einteilung in quasithermische Gruppe und Satellit nicht mehr möglich. Abb. 9 zeigt die  $H^+$ - und  $H_2^+$ -Verteilungen von Methan, Äthan, Propan, i-Butan, n-Pentan und neo-Pentan. In der  $H_2^+$ -Verteilung von Methan sind deutlich 3 gut getrennte Gruppen zu unterscheiden. Diese Dreierstruktur bleibt bei allen bisher untersuchten Mitgliedern der Paraffinreihe auch hinsichtlich der Lage der Gruppenmaxima erhalten, während die Relativintensitäten der einzelnen Gruppen einen regelmäßigen Gang zeigen. Für die Butane und Pentane ist der Verlauf der Verteilung zwischen den Gruppen mit geringster und größter Anfangsenergie wiederum aus Intensitätsgründen unsicher. Für die Annahme einer weitergehenden Strukturierung konnten aber keine eindeutigen Hinweise gefunden werden.

Die  $H^+$ -Verteilung von Methan zeigt deutlich die Existenz von mindestens 4 Gruppen, während in den  $H^+$ -Verteilungen von Äthan, Propan und Butan zunächst nur 3 Gruppen zu erkennen sind. Bei den Pentanen kommt aber auf der Seite höherer Energie eine „Schulter“ zum Vorschein, die auf das Vorhandensein einer 4. Gruppe hinweist. Wir nehmen daher an, daß sich auch die  $H^+$ -Verteilungen von Äthan, Propan und Butan aus mindestens 4 Gruppen zusammensetzen, wie sie in der Methanverteilung vorgezeichnet sind. Ob sich die beiden Gruppen bei 3 eV so weit überdecken, daß sie prinzipiell unauflösbar sind, oder ob lediglich apparative Gründe für die Verschmelzung verantwortlich sind, läßt sich z. Zt. nicht entscheiden.



## 5. Anfangsenergieverteilungen zweifach geladener Ionen

In einigen wenigen Fällen kann auch die Anfangsenergie zweifach geladener Ionen gemessen werden. Die Verteilungen sind quasithermisch. Die mittleren Anfangsenergien (siehe Tab. 4) sind von gleicher Größenordnung wie die Energien der entsprechenden einfach geladenen Ionen und steigen wie diese mit der Zahl der abdissoziierten H-Atome an. Der Zerfall zweifach geladener Ionen scheint also zum Teil den gleichen Gesetzmäßigkeiten zu folgen, wie der Zerfall einfach geladener Ionen.

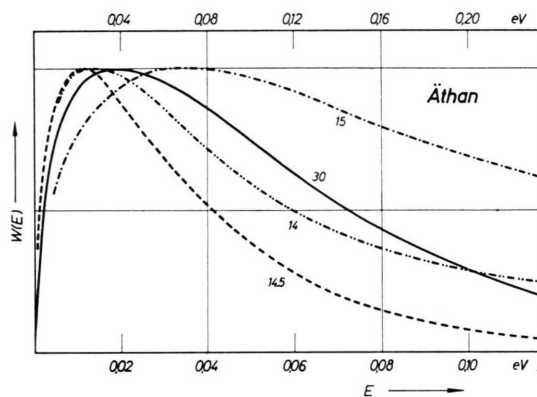


Abb. 10. Zweifach geladene Ionen in Äthan.  $W(E)$  aufgetragen über  $E$ . Die untere Energieskala gilt für einfach geladene, die obere Skala für zweifach geladene Ionen. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die zugehörige Massenzahl.

Abb. 9. Anfangsenergieverteilungen von  $H^+$  und  $H_2^+$ .  $W(E)$  aufgetragen über  $E$ . Beachte: die Abszisse läuft proportional  $\sqrt{E}$ ; es sind also direkt die registrierten  $dI/dX$ -Kurven benutzt worden, ohne nachträgliche Umzeichnung auf  $X^2$  (siehe Abb. 2 b, c). Die Zahlen an den gestrichelten Kurven geben die Faktoren an, mit denen die ausgezogenen Kurven zu multiplizieren sind, um die gestrichelten Kurven zu erhalten. In der  $H_2^+$ -Verteilung von i-Butan ist zur Ergänzung ein Teil des entsprechenden Kurvenverlaufs für n-Butan eingezeichnet (---). Für  $H^+$  sind die Verteilungen für n- und i-Butan innerhalb der Meßgenauigkeit gleich.

Die oben bereits angedeutete Struktur des quasithermischen Teils der Anfangsenergieverteilungen in den  $C_1$ -Gruppen dürfte auf die Überlagerung durch zweifach geladene Ionen zurückzuführen sein. In Abb. 10 sind die Verteilungen 14 und 15 von Äthan für sehr kleine Energien zusammen mit den Verteilungen 14,5 und 30 aufgetragen. Es fällt auf, daß die quasithermische Gruppe der Verteilung 14 im Gegensatz zur Verteilung 15 schmäler ist als die zugehörige thermische Verteilung des Molekül-Ions (30).

Der Anfang der Verteilung 14 deckt sich dabei praktisch mit der Verteilung 14,5, die dem zweifach geladenen Ion  $C_2H_5^{++}$  zugehört. Es liegt also nahe, den quasithermischen Teil der Verteilung 14 im wesentlichen ebenfalls einem zweifach geladenen Ion ( $C_2H_4^{++}$ ) zuzuschreiben.

Für zweifach geladene Ionen gilt der obere Energiemaßstab in Abb. 10. Damit ist die mittlere Anfangsenergie der  $C_2H_5^{++}$ - und  $C_2H_4^{++}$ -Ionen etwas größer als die thermische Energie, wie wir es von allen bisher untersuchten einfach geladenen Bruchstückionen her gewohnt sind.

Substanz	Ion	$\bar{E}$ (eV)
Äthan	$C_2H_5^{++}$	0,07 <sub>0</sub>
	( $C_2H_6^+$ )	0,05 <sub>9</sub>
Propan	$C_3H_2^{++}$	0,13
	$C_3H_3^{++}$	0,13
	$C_3H_4^{++}$	0,10
	$C_3H_5^{++}$	0,09 <sub>0</sub>
n-Butan	$C_4H_3^{++}$	0,17
	( $C_4H_{10}^+$ )	0,05 <sub>4</sub>

Tab. 4. Mittlere Anfangsenergie  $\bar{E}$  zweifach geladener Ionen. In Klammern: einfach geladene Molekülionen, die zum Vergleich mitgemessen wurden.

Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die mittlere Anfangsenergie eines Fragments durchaus kleiner sein kann als die thermische Energie des Mutter-Ions: wenn nämlich die Übergangsenergie extrem klein ist, verteilt sich einfach die Anfangsenergie des Ausgangs-Ions auf die entstehenden Bruchstücke, deren Anfangsenergien dann aber nur Bruchteile der Anfangsenergie des Ausgangs-Ions ausmachen.

Eine Schulter, die in den Verteilungen 14 von Propan und Butan angedeutet und am stärksten bei i-Butan ausgebildet ist, dürfte ebenfalls durch eine Überlagerung mit  $C_2H_4^{++}$ -Ionen zu erklären sein. Abb. 11 zeigt zwei mögliche Auflösungen der „quasithermischen“ Gruppe in der Verteilung 14

von i-Butan. Obwohl diese Auflösungen höchst willkürlich erscheinen müssen und sowohl zu einer Unterteilung in zwei als auch in drei verschiedene Ionengruppen führen, ist die Existenz einer Gruppe von Ionen mit extrem kleiner Anfangsenergie, die am einfachsten als  $C_2H_4^{++}$ -Ionen zu deuten sind, außer Zweifel.

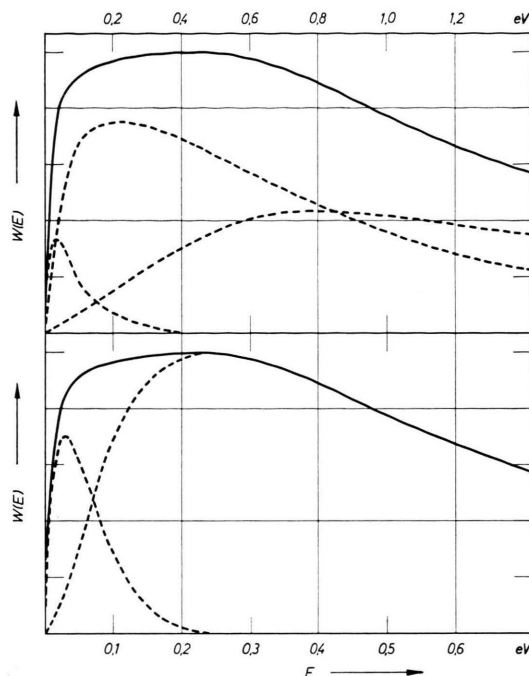


Abb. 11. Anfangsenergieverteilung auf Massenzahl 14 in i-Butan. Die ausgezogene Gesamtverteilung ist einmal aufgebaut aus 3 (oben) und einmal aus 2 verschiedenen Ionengruppen (unten). In jedem Falle muß die Existenz einer Gruppe extrem kleiner Anfangsenergie angenommen werden, die aus zweifach geladenen Ionen bestehen muß. Untere Energieskala: einfach geladene Ionen, obere Energieskala: zweifach geladene Ionen.

## 6. Zusammenfassung

Für die Anfangsenergieverteilungen von Paraffin-Bruchstück-Ionen, die in einer Elektronenstoß-Ionenquelle bei einer Elektronenenergie von 75 eV beobachtet werden, lassen sich somit folgende Regeln aufstellen:

1. Ionen, die nur H-Atome verloren haben ( $C_{\max}$ ), zeigen eine quasithermische Verteilung. Die Verteilungsbreite nimmt monoton mit der Zahl der abdissoziierten H-Atome zu.
2. Für Ionen, die ein oder mehrere, jedoch nicht alle C-Atome verloren haben ( $C_i \neq \max, 0$ ) ist die



jeweilige Verteilung zusammengesetzt aus einer quasithermischen Gruppe und einer Satellitgruppe relativ großer kinetischer Energie. Die den Satellitmaxima zugehörigen Energien unterscheiden sich innerhalb einer  $C_i$  nur geringfügig. In Ausnahmefällen (bisher nur 5 beobachtet:  $C_2H_4^+$  in n-Butan, i-Butan, n-Pentan und n-Hexan sowie  $C_3H_6^+$  in n-Hexan) werden zwei Satellitgruppen beobachtet<sup>18</sup>. Die  $C_1$  zeigt gegenüber den anderen  $C_i$  relativ intensive Satellitgruppen.

3. Die Verteilungen von  $H_2^+$  und  $H^+$  ( $C_0$ ) sind deutlich strukturiert. Bei  $H_2^+$  lassen sich mindestens

3, bei  $H^+$  mindestens 4 verschiedene Ionengruppen unterscheiden. Die Lage der Gruppenmaxima ist nahezu unabhängig von der Substanz.

Die vorstehenden Regeln werden in zwei anschließenden Arbeiten näher diskutiert (III und IV).

Das benutzte Massenspektrometer wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt. Herrn Prof. J. FRÄNZ danken wir für die stete Förderung unserer Arbeit, Herrn Dr. H. EHRHARDT für wertvolle Diskussionen. Ganz besonderen Dank sagen wir Herrn Ing. J. HÖHNE für die Einrichtung und Betreuung der elektronischen Geräte und Herrn E. KAMPE für seine unermüdliche und präzise Arbeit bei der Gestaltung der Ionenquelle.