

Die kinetische Energie ionisierter Molekülfragmente

IV. Ionen hoher Anfangsenergie in den Massenspektren einfacher Paraffine*

Von R. FUCHS und R. TAUBERT

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1181—1193 [1964]; eingegangen am 13. Mai 1964)

The initial energy distribution functions of paraffin fragment ions originating from electron impact very often show two ion groups of different initial energy: a quasithermal group and a so called satellite group of high kinetic energy. An old hypothesis assumes the satellite ions as being due to the dissociation of a doubly charged ion into two singly charged ones (correlated ions). In terms of this hypothesis one has to postulate that correlated ions have equal momentum, that to every satellite ion the correlated one can be found (carbon balance), and that correlated ions have the same appearance potential which must be high enough to allow for double ionization.

It is shown that the law of momentum conservation holds only approximately. This approximate fulfilment, however, seems too good to be accidental. The carbon balance has been investigated for propane and both butanes. In propane, satellite ions with one C-atom are correlated to satellite ions with two C-atoms; in butane the correlation exists between satellite ions with one and with three C-atoms. Only in propane the number of C₂-satellite ions is rather close to the number of C₁-satellite ions. In all three cases less satellite ions with the higher C-number are found than with the lower one. The probable explanation for this deficiency lies in the occurrence of secondary decomposition reactions of satellite ions via C—C bond cleavage. Together with the carbon balance the influence of the initial energy discrimination upon mass spectra is discussed.

The appearance potential of CH₃⁺ propane ions of 2.5 eV initial energy was found to be (32.4 ± 1) eV. The ionization curve of C₂H₄⁺ propane ions of ca. 1.2 eV initial energy aims at the same region. The uncertainty, however, is still too big to permit the quotation of a definite value for the appearance potential. Taking into account the initial energies of both correlated ions the CH₃⁺ satellite appearance potential in propane is at least 3 eV higher than necessary for a double ionization process.

In früheren Arbeiten I, II, III¹ war über Anfangsenergiemessungen an Fragment-Ionen einfacher Paraffine berichtet worden. Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchung war der Befund, daß die Anfangsenergieverteilungen fast aller Fragment-Ionen, die mindestens ein C-Atom weniger als das zugehörige Mutter-Ion besitzen, aus einer quasithermischen Ionengruppe und einer sog. Satellitgruppe mit relativ hoher Anfangsenergie bestehen. Während die Herkunft quasithermischer Ionen bereits ausführlich diskutiert worden ist (III), sollen nachfolgend die in II hinsichtlich der Satellit-Ionen mitgeteilten Meßergebnisse besprochen werden.

Das Wissen um das Auftreten von Satellitgruppen in den Massenspektren von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffderivaten ist zwar alt, die bisher existierenden Detailkenntnisse sind jedoch noch recht unvollständig.

HUSTRULID, KUSCH und TATE² fanden in den Jahren 1937/38 Satellitgruppen in den Spektren von Benzol, Pyridin, Cyclohexan und Äthylen. Weitere Satellitgruppen wurden von HIPPLE, FOX und CONDON³ sowie von BERRY⁴ gefunden. Die sehr intensiven CH₃⁺-Satellitgruppen von 14 Kohlenwasserstoffen wurden von MOHLER, DIBELER und REESE⁵ beschrieben. KUSCH, HUSTRULID und TATE² stellten zur Erklärung der relativ hohen Anfangsenergien sowie der hohen Auftrittspotentiale der von ihnen beobachteten Satellitgruppen die Hypothese auf, daß es sich hierbei um die Produkte des Zerfalls eines zweifachgeladenen Mutter-Ions in zwei einfach geladene Bruchstücke handeln müßte. Dieser Meinung schlossen sich auch MOHLER, DIBELER und REESE⁵ an, zumal sie zeigen konnten, daß sich aus den gemessenen Anfangsenergien der Satellitgruppen bei Annahme eines reinen COULOMB-Potentials Ladungs-

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Symposium on Unimolecular Reactions in the Mass Spectrometer and Related Topics in Chemical Kinetics, Salt Lake City, 7.—10. Juli 1963.

¹ I: R. TAUBERT, Z. Naturforschg. **19 a**, 484 [1964]. — II: R. FUCHS u. R. TAUBERT, Z. Naturforschg. **19 a**, 494 [1964]. — III: R. TAUBERT, Z. Naturforschg. **19 a**, 911 [1964].

² P. KUSCH, A. HUSTRULID u. J. T. TATE, Phys. Rev. **52**, 843 [1937]. — A. HUSTRULID, P. KUSCH u. J. T. TATE, Phys. Rev. **54**, 1037 [1938].

³ J. A. HIPPLE, R. E. FOX u. E. U. CONDON, Phys. Rev. **69**, 347 [1946].

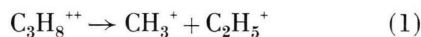
⁴ C. E. BERRY, Phys. Rev. **78**, 597 [1950].

⁵ F. L. MOHLER, V. H. DIBELER u. R. M. REESE, J. Chem. Phys. **22**, 394 [1954].



abstände berechnen lassen, die den maximal möglichen Abständen zwischen den Valenzelektronen des jeweiligen Moleküls angenähert gleich sind; d. h. die hohe Anfangsenergie der Satellitgruppen wird im wesentlichen als COULOMB-Energie, resultierend aus der Abstoßung zweier Elementarladungen, interpretiert.

In konsequenter Verfolgung dieser Hypothese versuchte STANTON⁶ 1959 das gleichzeitig mit dem bereits bekannten CH_3^+ -Satellit-Ion entstehende Ion zu finden. Bei Propan müßte das im einfachsten Falle ein C_2H_5^+ -Ion sein, hervorgehend aus dem Prozeß



Die gleichzeitig entstehenden Produkt-Ionen des Zerfalls eines zweifach geladenen Ions in zwei einfach geladene Ionen sollen nachfolgend *korrelierte* Ionen genannt werden. Verallgemeinernd werden wir bei den von uns untersuchten Kohlenwasserstoffen auch von *korrelierten C-Gruppen* sprechen. Bei einem Molekül mit n C-Atomen sind dies jeweils die beiden Gruppen C_{n-k} und C_k , wobei $1 \leq k \leq n-1$. Bei Butan wären das z. B. die Gruppen C_1 und C_3 , während C_2 zu sich selbst korreliert wäre.

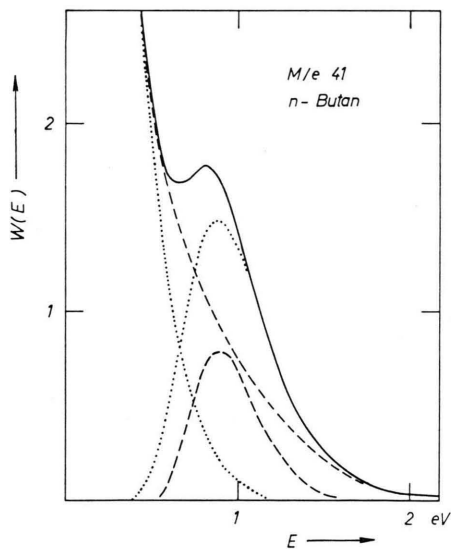


Abb. 1. Beispiel zur Extrapolation der $W(E)$ -Verteilungen nicht-aufgelöster Satellitgruppen. $W(E)$ für die Gesamtverteilung ist so normiert, daß das Verteilungsmaximum (hier nicht wiedergegeben) = 100 gesetzt ist. Maximal-Extrapolation \cdots , Minimal-Extrapolation $---$.

⁶ H. E. STANTON, J. Chem. Phys. **30**, 1116 [1959].

⁷ T. TSUCHIYA, J. Chem. Phys. **36**, 568 [1962].

STANTON⁶ konnte nun weder einen C_2H_5^+ -Satellit noch irgendeine andere Satellitgruppe in der C_2 von Propan finden. Die Hypothese war damit in einem entscheidenden Punkt in Frage gestellt. Kurze Zeit später aber konnten TSUCHIYA⁷ und BRACHER⁸ u. a. Satellitgruppen in Propan für die Ionen C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , C_2H_2^+ , C_2H_3^+ und C_2H_4^+ nachweisen und außerdem zeigen, daß alle Satellitgruppen annähernd gleichen Impuls besitzen.

Die Forderung der Impulsgleichheit korrelierter Satellit-Ionen ist jedoch nicht das einzige Kriterium, das zur Prüfung der vorangestellten Hypothese über die Entstehung der Satellitgruppen herangezogen werden kann. Weitere Prüfungsmöglichkeiten findet man im *Vergleich der Auftrittspotentiale* korrelierter Ionen sowie in der Aufstellung einer *Kohlenstoffbilanz* (d. h. zu jedem Satellit-Ion sollte das korrelierte Ion nachweisbar sein).

Im folgenden werden wir unsere, zum Teil schon in II mitgeteilten Ergebnisse im Lichte der Hypothese vom Zerfall eines zweifach geladenen Ions in zwei einfach geladene Ionen diskutieren. Dabei wird sich die Gelegenheit ergeben, auf die relativen Intensitäten der Satellitgruppen und allgemein auf die

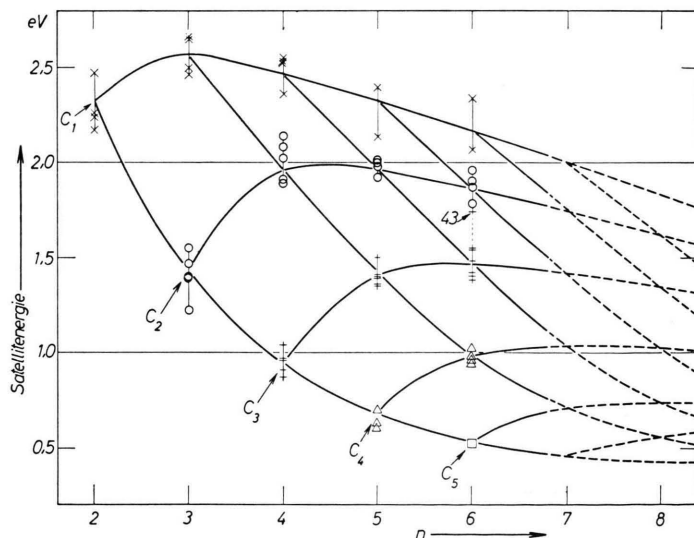


Abb. 2. Kennlinienfeld für die mittleren Satellit-Energien. Als Meßpunkte sind die Anfangsenergien im Satellit-Maximum aller von uns untersuchten Satellitgruppen eingetragen. n = Zahl der Kohlenstoffatome im Muttermolekül.

⁸ J. BRACHER, H. EHRHARDT, R. FUCHS, O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, *Advances in Mass Spectrometry II*, herausgeg. von R. M. ELLIOTT, Pergamon Press, Oxford 1963, S. 285 ff.

durch die Anfangsenergie verursachte Diskriminierung der Massenspektren einzugehen.

1. Die Verteilungen $W(E)$

Wie in II gezeigt wurde, existieren für die Anfangsenergie keine diskreten Werte, sondern Wahrscheinlichkeitsverteilungen $W(E)$. Die folgende Prüfung des Impulssatzes soll der Einfachheit halber nur an der Stelle des Verteilungsmaximums vorgenommen werden. Beispiele von Verteilungen $W(E)$ wurden bereits in II gezeigt. Falls die Satellitgruppe nicht vollständig von der quasithermischen Gruppe getrennt ist, muß die Form der Satellitgruppe – und damit die Lage des Maximums der Verteilung – durch mehr oder weniger willkürliche Extrapolation gewonnen werden. Ein Beispiel einer derartigen Extrapolation ist in Abb. 1 wiedergegeben, und zwar haben wir versucht, *Maximal-* und *Minimalextrapolationen* aufzuzeigen. Als Maximalextrapolation wollen wir die Satellitverteilung bezeichnen, die der Satellitgruppe größtmögliche Relativintensität zuordnet. Wie schon angedeutet, hängt neben der Relativintensität auch die Lage des Satellitmaximums von der gewählten Extrapolation ab. In Fällen unvollständiger Trennung des Satellits von der quasithermischen Gruppe haben wir daher bei extrapoliationsabhängigen Parametern stets das Mittel der aus den beiden Extremalextrapolationen folgenden Parameterwerte angegeben. Zum Beispiel: Wahrscheinlichste Satellitenergie wE (Tab. 2, II); Mittlere Energie \bar{E} quasithermischer Ionen (Tab. 3, II); Satellitimpuls (Tab. 1, diese Arbeit). In Abb. 2 sind alle an n-Paraffinen beobachteten Satellitenergien eingetragen (ohne „s“- und „x“-Satellitgruppen). Wie man sieht, definieren diese Satellitenergien in befriedigender Weise ein einfaches Kennlinienfeld, wenn man Satellitgruppen gleicher Kohlenstoffzahl zusammenfaßt. Damit wird deutlich, daß diese Satellitgruppen einer gemeinsamen Gesetzmäßigkeit unterliegen. Durch Extrapolation der gewonnenen Kennlinien läßt sich unschwer die ungefähre Lage der Satellitenergien für n-Heptan und n-Oktan voraussagen.

Das von uns benutzte Meßverfahren (I) setzt die Kugelsymmetrie der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Anfangsgeschwindigkeit voraus. Abweichungen von der Kugelsymmetrie können bei Satellit-Ionen um so weniger von vornherein ausgeschlossen werden, als es sich bei der Satellitbildung um einen schnellen Prozeß handeln dürfte. Diese Abweichungen, falls sie über-

haupt vorhanden sind, können jedoch nicht sehr groß sein, da die mit anderen experimentellen Anordnungen gewonnenen Ergebnisse^{8, 11} im wesentlichen mit unseren eigenen Resultaten übereinstimmen.

2. Impulssatz

In Tab. 1 sind die dem translatorischen Impuls proportionalen Zahlenwerte $\sqrt{{}^wE M}$ für alle beobachteten Satellitgruppen zusammengestellt. Mit wE ist die wahrscheinlichste Anfangsenergie der jeweiligen Satellitgruppe gemeint. M bezeichnet die Massenzahl des betreffenden Satellit-Ions. Bei Vorliegen von zwei Extremalextrapolationen wurde das Mittel aus den beiden zugehörigen $\sqrt{{}^wE M}$ -Werten angegeben. Die Gruppen mit vorangesehtem „s“ und „x“ sollen zunächst aus der Diskussion ausgeklammert werden. Sieht man von diesen Gruppen ab, so stimmen die Impulse innerhalb einer C_i annähernd überein. (Lediglich der $C_3H_7^+$ -Satellit von n-Hexan fällt deutlich aus diesem Verhalten heraus. In Abb. 2 ist diese Gruppe durch Angabe ihrer Massenzahl 43 gekennzeichnet.) Außerdem ergibt sich angenäherte Impulsgleichheit auch zwischen den zueinander korrelierten C_i -Gruppen (Propan C_1 und C_2 , usw.). *Diese angenäherte Impulsgleichheit bei korrelierten Satellitgruppen erscheint uns zu signifikant, um sie als zufällig abzutun.* Wir sehen darin vielmehr ein wichtiges Argument für die Richtigkeit der Annahme von ladungstrennenden Prozessen.

3. Ladungsabstände

In weiterer Verfolgung dieser Hypothese läßt sich die Bildung korrelierter Satellit-Ionen grob anschaulich als das Auseinanderlaufen zweier punktförmiger Elementarladungen unter der Wirkung der COULOMB-schen Abstoßungskräfte beschreiben. Aus dem COULOMB-Potential und der freiwerdenden Übergangsenergie $\bar{u}E$ ⁹ läßt sich dann ein effektiver Ladungsabstand für den Beginn der Dissoziation berechnen. Es gilt die Zahlenwertgleichung

$$r_{\text{eff}} = 14,4/\bar{u}E \quad (r_{\text{eff}} \text{ in } \text{Å}, \bar{u}E \text{ in eV}). \quad (2)$$

In Ermangelung detaillierter Kenntnisse über Einzelprozesse mitteln wir jeweils über korrelierte C-Gruppen. Dazu sind wir um so mehr berechtigt, da die Anfangsenergien der zur gleichen C_i gehörigen Satellit-Ionen einander sehr ähnlich sind. Wir mitteln

⁹ Übergangsenergie: Auf die entstehenden Fragmente insgesamt übertragene kinetische Energie. Siehe auch I, 1.

M/e	Ion	\sqrt{wEM}								M/e	
		Äthan	Propan	n-Butan	i-Butan	n-Pentan	neo-Pentan	n-Hexan	3 Methyl-Pentan		
12	C ⁺	c (5,0)	b 5,4	a 5,5	a 5,4						12
13	CH ⁺	b 5,7	a 5,9	a 5,7	a 5,9						13
14 x	CH ₂ ⁺	—	—	—	—	—	—	cx 8,1			14 x
14	CH ₂ ⁺	a 5,6	a 6,1	a 6,0	a 6,2	a 5,8	a 6,2	a 5,7			14
15 x	CH ₃ ⁺	—	—	—	—	—	—	bx 8,3			15 x
15	CH ₃ ⁺	a 5,8	a 6,1	a 6,0	a 6,1	a 5,6	a 6,0	a 5,6	a 5,9		15
16	C ¹³ H ₃ ⁺ +CH ₄ ⁺	—	a 6,3	a 6,1	a 6,5						16
25	C ₂ H ⁺	c (6,2)	b 6,9	b 6,9	—	—	—	b 6,9			25
26	C ₂ H ₂ ⁺	b (6,0)	a 7,5	a 7,5	b 7,1	a 7,2	b 7,6	b 7,1			26
27	C ₂ H ₃ ⁺	b 6,1	a 7,4	a 7,4	c 7,4	a 7,4	b 7,8	b 7,1			27
28	C ₂ H ₄ ⁺	a 5,8	b 7,3	b 7,3	c 7,5	b 7,4	b 7,8	b 7,4			28
28 s	C ₂ H ₄ ⁺	—	cs 4,3	as 3,8	bs 5,3	—	—	bs 3,9			28 s
29	C ₂ H ₅ ⁺	a 6,5	a 7,8	a 7,8	—	a 7,5	—	a 7,2			29
37	C ₃ H ⁺			c 6,0	c (6,2)			b 7,1			37
38	C ₃ H ₂ ⁺			c 6,3	c (6,5)	b (7,3)	...	b 7,3			38
39	C ₃ H ₃ ⁺			c 6,1	c 6,4	b 7,4	—	b 7,8			39
40	C ₃ H ₄ ⁺			b 6,0	b 6,1	b 7,4	...	c (7,4)			40
41	C ₃ H ₅ ⁺			b 6,0	b 6,3	b 7,6	—	c 7,8	cs 6,6		41
42	C ₃ H ₆ ⁺			b 6,4	b 6,1	b 7,5	—	c 8,0	—		42
42 s	C ₃ H ₆ ⁺			—	—	—	bs 4,4	cs 5,7	as 6,2		42 s
43	C ₃ H ₇ ⁺			—	—	b (8,0)	—	a 8,7	...		43
50	C ₄ H ₂ ⁺							c/b 7,4			50
51	C ₄ H ₃ ⁺							c/b 7,3			51
52	C ₄ H ₄ ⁺							b 7,2			52
53	C ₄ H ₅ ⁺					c 5,8	c (6,4)	c 7,1			53
54	C ₄ H ₆ ⁺					b 5,7	c (6,4)	b 7,2			54
55	C ₄ H ₇ ⁺					c (6,2)	c (6,2)	b 7,5			55
56	C ₄ H ₈ ⁺					...	c (6,3)	b 7,4			56
57	C ₄ H ₉ ⁺					—	—	—			57
63	C ₅ H ₃ ⁺							...			63
65	C ₅ H ₅ ⁺							...			65
67	C ₅ H ₇ ⁺							c 5,9			67
69	C ₅ H ₉ ⁺							—			69

Tab. 1. Satellit-Impulse \sqrt{wEM} . wE =Anfangsenergie an der Stelle des Maximums der $W(E)$ -Verteilung (eV); M =Massenzahl. Die durch den Druck hervorgehobenen Impulse gehören zu Satellitgruppen, die relativ intensiv und daher gut meßbar sind. Die eingeklammerten Werte sind unsicher und gehören zu sehr 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 $W(E)$ -Verteilung des betreffenden Ions nicht untersucht. Die Buchstaben a, b, c klassifizieren die Linienform (siehe II, Tab. 2).

daher zunächst die wahrscheinlichsten Satellitenergien (II, Tab. 2) innerhalb der verschiedenen C-Gruppen ungewichtet — dabei werden x- und s-Satellitgruppen nicht berücksichtigt — und setzen die Summe der gemittelten Satellitenergien von je zwei korrelierten C-Gruppen als Übergangsenergie $\bar{w}E$ in die Beziehung (2) ein. Die daraus folgenden effektiven Ladungsabstände sind in Tab. 2 wiedergegeben. In Butan ist dabei die C₂ sich selbst korreliert, in Hexan die C₃. Als Übergangsenergie wird in diesen Fällen das Zweifache der mittleren Satellitenergie der C₂ bzw. C₃ eingesetzt.

Durch den Zusatz „effektiv“ soll angedeutet werden, daß es sich bei den mit (2) errechneten Ladungsabständen nur um Rechengrößen handelt. In Wirklichkeit sind die Ladungen entsprechend der zugehörigen Eigenfunktion „verschmiert“, wobei alle im Molekül vereinigten Ladungen zu berücksichtigen sind. Vor allem aber hätte ein exakteres Modell zu berücksichtigen, daß neben den COULOMB-Kräften auch noch Austauschkräfte existieren, die die Potentialkurve zwischen den beiden Fragmenten — und damit die Beziehung (2) — ganz erheblich verändern können. Aus der Existenz stabiler, zweifach geladener Fragment-Ionen (siehe II, 5) ist zu ersehen, daß die Austauschkräfte die COULOMBSchen Abstößungskräfte unter Umständen überwiegen können.

Substanz	Effektiver Ladungsabstand (Å)			Maximaler Abstand der beiden endständigen C-Atome (Å)
	Korrelation			
	C_1/C_{n-1}	C_2/C_{n-2}	C_3/C_{n-3}	
<i>n-Paraffine</i>				
Äthan	3,2			1,54
Propan	3,6			2,52
n-Butan	4,2	3,6		3,90
n-Pentan	5,0	4,3		5,06
n-Hexan	5,3	5,0	4,8	6,40
<i>Verzweigte Paraffine</i>				
i-Butan	4,0	3,6		2,52
neo-Pentan	4,4	(4,0)		2,52
3-Methyl-Pentan	(5,1)			5,06
Äthylen	3,2			1,33

Tab. 2. Effektive Ladungsabstände. Die in den Spalten 2, 3 und 4 angegebenen Ladungsabstände wurden aus der Beziehung (2) errechnet. Als Übergangsenergie wurde die Summe der mittleren Anfangsenergien korrelierter C-Gruppen eingesetzt. Die Mittelung wurde innerhalb einer C-Gruppe mit den in Tab. 2, II angegebenen Anfangsenergien der Satellitmaxima ungewichtet vorgenommen. Die eingeklammerten Werte wurden aus der mittleren Anfangsenergie einer einzelnen C-Gruppe unter Anwendung des Impulssatzes berechnet. n = Zahl der C-Atome in der undissoziierten Substanz (Spalte 1). Die in Spalte 5 angegebenen maximalen C-Abstände wurden für die ebenen Anordnungen der Kohlenstoffgerüste aus den bekannte (C-C)-Abständen der neutralen Moleküle berechnet.

Substanz	M/e	Energie eV	vermuteter Prozeß (H-Atome sind weggelassen)
n-Butan	28	0,65	$C_4^{++} \rightarrow C_3^+ + C_1^+$ $\quad \quad \quad \rightarrow C_2^+ + C_1$
i-Butan	28	0,53	$C_4^{++} \rightarrow C_3^+ + C_1^+$ $\quad \quad \quad \rightarrow C_2^+ + C_1$
n-Pentan	28	1,00	$C_5^{++} \rightarrow C_3^+ + C_2^+$ $\quad \quad \quad \rightarrow C_2^+ + C_1$
neo-Pentan	42	0,46	$C_5^{++} \rightarrow C_4^+ + C_1^+$ $\quad \quad \quad \rightarrow C_3^+ + C_1$
n-Hexan	28	0,54	$C_6^{++} \rightarrow C_4^+ + C_2^+$ $\quad \quad \quad \rightarrow C_2^+ + C_2$
	42	0,78	$C_6^{++} \rightarrow C_4^+ + C_2^+$ $\quad \quad \quad \rightarrow C_3^+ + C_1$
3-Methyl	42	0,93	$C_6^{++} \rightarrow C_4^+ + C_2^+$ $\quad \quad \quad \rightarrow C_3^+ + C_1 (?)$
	41	1,05	$C_6^{++} \rightarrow C_4^+ + C_2^+$ $\quad \quad \quad \rightarrow C_3^+ + C_1 (?)$

Tab. 3. Sekundäre Satellitgruppen. In der C_3 von neo-Pentan und 3-Methyl-Pentan wurden neben den hier angeführten sekundären Satellitgruppen keine primären Gruppen gefunden. Daß es sich dabei tatsächlich um sekundäre Gruppen handelt, wird aus den Satellitenergien geschlossen, die sich nicht in die Schemata der Tab. 2 oder der Abb. 2 einordnen lassen.

Aus Tab. 2 lassen sich die folgenden Gesetzmäßigkeiten ablesen:

1. Der effektive Ladungsabstand ist um so größer, je länger die Kohlenstoffkette ist.

2. Bei Paraffinen gleicher C-Zahl scheint das verzweigte Isomer, das eine geringere lineare Maximalausdehnung als das geradkettige besitzt, auch zu einem geringeren Ladungsabstand hin zu tendieren.

3. Für ein bestimmtes Molekül findet man für den Zerfall geringerer Symmetrie den größeren Ladungsabstand (Beispiel: n-Butan $r_{\text{eff}}(C_1/C_3) = 4,2 \text{ Å}$; $r_{\text{eff}}(C_2/C_2) = 3,6 \text{ Å}$).

Die ersten beiden Regeln lassen sich bereits aus den von MOHLER, DIBELER und REESE⁵ über die CH_3^+ -Satellitgruppen mitgeteilten Daten ablesen. Beide Regeln sind im Rahmen der vorangestellten Hypothese unmittelbar verständlich. Für die unter 3. genannte Regeln können wir noch keine plausible Erklärung angeben.

Beim Vergleich von r_{eff} mit den in Tab. 2 ebenfalls aufgeführten Maximalabständen r_{max} der beiden endständigen C-Atome fällt auf, daß für die einfachsten Paraffine $r_{\text{eff}} > r_{\text{max}}$ gilt, daß aber mit zunehmender C-Zahl r_{max} schneller ansteigt als r_{eff} und bei n-Pentan bereits $r_{\text{eff}} \approx r_{\text{max}}$.

Wir haben dabei r_{max} unter der Annahme einer ebenen Anordnung des Kohlenstoffgerüsts berechnet. Ab n-Butan sind jedoch auch nicht-ebene, d. h. „gekrümmte“ Anordnungen möglich, bei denen die endständigen C-Atome einen kleineren Abstand haben als r_{max} . Das im Vergleich zu r_{max} langsamere Ansteigen von r_{eff} führen wir auf die Existenz solcher gekrümmter Strukturen zurück. Dann dürfte aber auch für die höheren Paraffine r_{eff} größer sein als der tatsächliche Abstand der endständigen C-Atome.

Durch r_{eff} denken wir uns den Abstand der entstandenen „Elektronenlöcher“ festgelegt. Die Abspaltung räumlich weit getrennter Elektronen ist energetisch sicherlich günstig. Ein derartiger Prozeß ist aber sehr unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß die Zweifachionisation durch ein einziges Stoßelektron verursacht wird und daß sie den Bruch einer „im Inneren“ des Moleküls liegenden (C-C)-Bindung zur Folge hat. In diesem Zusammenhang fällt außerdem auf, daß der energetische Vorteil, möglichst weit auseinanderliegende Elektronen zu entfernen, gar nicht ausgenutzt wird: die primär entstehenden Fragmente befinden sich nämlich nicht in ihrem Grundzustand, sondern besitzen nach ihrer Trennung noch Anregungsenergie. Für den Prozeß $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_5^+$ werden z. B. ohne Berücksichtigung der Anfangsenergie ca. 22,2 eV benötigt. Für CH_3^+ (Propan) wurde im Satellitmaximum ein Auftrittspotential von ca. 32,4 eV gemessen (s. Abschnitt 7). Die Überschussenergie von 10, eV wird nur zu einem Teil (ca. 4 eV) in Anfangsenergie der Fragmente umgesetzt. Die Restenergie von ca. 6 eV muß als Anregungsenergie in den beiden Satellitionen CH_3^+ und C_2H_5^+ stecken.

Der durch den Elektronenstoß entstandene Zustand hat also folgende Eigenschaften: Eine (C-C)-Bindung hat aufgehört zu existieren, die beiden Defektelektronen befinden sich möglichst weit voneinander entfernt an der Peripherie des Moleküls, die primär gebildeten Fragmente sind angeregt.

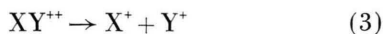
Die Entstehung eines solchen Zustandes kann man sich auf folgende Weise veranschaulichen: Durch den zur Zweifachionisation führenden Elektronenstoß wird ein Elektronenpaar entfernt, das für eine (C-C)-Bindung verantwortlich ist. Diese Bindung hört auf zu existieren und das Molekül bricht an dieser Stelle auseinander. Aus der vorhin erwähnten Überschußenergie von 10,2 eV würde für die beiden Defektelektronen ein Abstand von 1,4 Å folgen. Dieser Wert paßt ganz gut in unser Bild, da er bereits etwas kleiner ist, als der Abstand zwischen zwei benachbarten C-Atomen (1,54 Å). Die beiden Defektelektronen polarisieren nun die verbleibenden Elektronenwolken mit der Tendenz, die entstandenen Elektronenlöcher aufzufüllen. Dabei wandern die beiden Ladungsschwerpunkte von innen nach außen. Die gewonnene COULOMB-Energie bleibt als Anregungsenergie in den entstehenden Fragmenten. Wegen der im Verhältnis zu den Fragmentmassen extrem kleinen Elektronenmasse geht die elektronische Umordnung so schnell vor sich, daß sich die Massenzentren der in der Bildung begriffenen Fragmente bis dahin kaum bewegt haben. Für die kinetische Energie dieser Fragmente ist dann im wesentlichen nur noch die zu dem nunmehr vergrößerten Ladungsabstand gehörige COULOMB-Energie wirksam.

Es ist zu erwarten, daß die verbleibende Anregungsenergie das Aufbrechen weiterer Bindungen und damit die Bildung *neutraler* Fragmente zur Folge haben kann. Ob dieses Aufbrechen gleichzeitig mit dem eben diskutierten Bruch einer (C-C)-Bindung oder erst nach der vollständigen Trennung der beiden einfach-geladenen Primärfragmente abläuft, kann dabei nicht entschieden werden. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung werden die durch einfachen Bindungsbruch entstehenden Satellit-Ionen häufig nur mit sehr geringer Intensität beobachtet (siehe Tab. 6). Beispiele: $C_2H_5^+$ in Propan, *n*- und *i*-Butan, sowie $C_3H_7^+$ in *n*- und *i*-Butan. Eine Ausnahme macht CH_3^+ , das in allen bisher untersuchten Fällen die stärkste Satellitgruppe besitzt. Daraus ist zu schließen, daß bei unsymmetrischen Zerfällen die meiste Anregungsenergie beim jeweils größeren Fragment verbleibt.

Die Entstehung neutraler Fragmente im Zusammenhang mit der Bildung von Satellit-Ionen wird in den folgenden zwei Abschnitten noch weiter verfolgt.

4. Zerfallswege

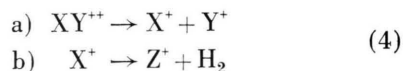
Das Auftreten von Satellit-Ionen der Form C^+ , CH^+ , $C_2H_2^+$ usw. in Paraffinspektren weist darauf hin, daß mit der Reaktionsform (1) oder allgemein:



nur der einfachste Mechanismus für das Zustandekommen einer Satellitgruppe im Rahmen der vorangestellten Hypothese aufgezeigt ist¹⁰.

Besitzen die einfach-geladenen Produkt-Ionen der Reaktion (3) noch Anregungsenergie, so wird es als Folge der Reaktion (3) zu weiteren Zerfällen kommen. Für die Existenz von Anregungsenergie in primären Satellit-Ionen hatten wir im voranstehenden Abschnitt einige Gründe kennengelernt.

Die *Wasserstoffabspaltung* von angeregten einfach-geladenen Molekül- oder Fragment-Ionen in zeitlich voneinander getrennten Reaktionsschritten war in III ausführlich besprochen worden. Es ist also z. B. mit Zerfallsfolgen der Form



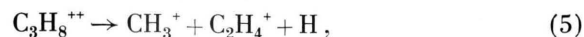
usw.

zu rechnen.

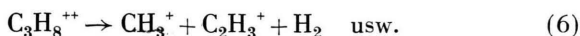
An Stelle eines neutralen Wasserstoff-Moleküls kann natürlich auch ein einzelnes Wasserstoff-Atom abgespalten werden. Wegen der im Vergleich zu X^+ geringen Masse des neutralen Bruchstücks ist der Impuls des Produkt-Ions Z^+ nur wenig verschieden vom Impuls des Ausgangs-Ions X^+ , falls die im Sekundärprozeß b) freiwerdende Übergangsenergie nicht viel größer ist als die Anfangsenergie des Satellit-Ions X^+ . Für die H_2 -Abspaltung hatten wir in III Übergangsenergien in der Größenordnung 1 eV, für die H -Abspaltung kleiner als 0,5 eV gefunden.

Analoge Überlegungen lassen sich für den Fall anstellen, daß die Wasserstoff-Abspaltung als Primärprozeß, die Ladungstrennung aber erst als sekundärer Prozeß stattfindet. Eine solche Reihenfolge kann nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, auch wenn sie im Rahmen des in Abschnitt 3 beschriebenen Modells unwahrscheinlich ist. Die Existenz stabiler zweifach-geladener Ionen ist bekannt; ihre $W(E)$ -Verteilungen sind quasithermisch (II, Tab. 4). Es ist daher denkbar, daß zunächst ein stabiles zweifach-geladenes Ion Wasserstoff abspaltet und durch diesen Prozeß erst in einen instabilen Zustand gelangt, der zur Ladungstrennung führt.

Die bereits von STANTON⁶ diskutierte *gleichzeitige* Wasserstoffabspaltung



¹⁰ Die Frage nach der Existenz von Reaktionen der Form $XH^{++} \rightarrow X^+ + H^+$ und $YH_2^{++} \rightarrow Y^+ + H_2^+$ und damit nach der Interpretation der in II beschriebenen, stark strukturierten $W(E)$ -Verteilungen von H^+ und H_2^+ muß im Rahmen dieser Arbeit offenbleiben.



dürfte sich in ihren Auswirkungen auf die Energien und Impulse der Satellit-Ionen nicht wesentlich von der Wasserstoffabspaltung vor oder nach dem Ladungstrennenden Prozeß unterscheiden. In jedem Falle wird die Wasserstoffabspaltung nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Lage der Satellitmaxima haben. Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen zeitlichen Möglichkeiten ist auf Grund unserer Resultate nicht möglich.

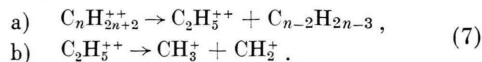
Die zunächst hypothetischen Reaktionen (5) und (6) würden beide zur Bildung eines CH_3^+ -Satellitens führen. Mit anderen Worten: Zum CH_3^+ -Ion wären in diesem Fall zwei verschiedene Satellit-Ionen korreliert. Falls die Beiträge der beiden Reaktionen zur CH_3^+ -Bildung in der zu messenden Energieverteilung der CH_3^+ -Satellit-Ionen nicht getrennt werden können und falls die aus den beiden verschiedenen Bildungsreaktionen stammenden Impulsverteilungen nicht zufällig gleich sind, wird man keine exakte Impulsgleichheit für CH_3^+ und C_2H_4^+ bzw. CH_3^+ und C_2H_3^+ feststellen, selbst wenn diese im Einzelfall vorläge. Da nun prinzipiell damit zu rechnen ist, daß ein vorgegebenes Satellit-Ion durch verschiedene Reaktionswege gebildet werden kann, ist eine detaillierte Prüfung des Impulssatzes nur bei Kenntnis dieser Reaktionswege möglich.

Während also bei der Wasserstoff-Abspaltung ganz allgemein nur eine geringe Abweichung von der Impulsgleichheit korrelierter Ionen zu erwarten ist, liegen die Verhältnisse bei der Abspaltung neutraler Fragmente mit Kohlenstoffatomen anders. Findet diese C-Abspaltung vor der Ladungstrennung statt, so wäre für die Satellitenergie der zu dem entsprechend niedrigeren Paraffin gehörige Wert zu erwarten.

Beispiel: In n-Butan haben die C_2 -Satellitgruppen nach Abb. 2 Energien bei 2 eV. Wir nehmen an, daß die in Abb. 2 berücksichtigten „normalen“ Satellitgruppen ohne Abspaltung neutraler C-Fragmente zustande gekommen sind. Würde nun in Butan zunächst ein neutrales C_1 -Fragment abgespalten, so läge im Augenblick der Ladungstrennung ein zweifach geladenes Ion mit 3 C-Atomen vor. Für die hieraus resultierenden C_2^+ -Satellitgruppen sind daher Energien in der Nähe der entsprechenden Propan-Satellitgruppen (1,4 eV) zu erwarten. Nun findet man tatsächlich im n-Butan auf der Massenzahl 28 neben dem 2 eV-Satellit eine zweite Satellitgruppe geringerer Energie. Diese Gruppe liegt aber nicht bei 1,4 eV, sondern bei 0,65 eV und ist daher anders zu interpretieren (s. Abschnitt 5). Natürlich kann sich eine relativ schwache Satellitgruppe bei 1,4 eV unter den Ausläufern der anderen Gruppen verbergen, ohne bemerkt zu werden.

In dem speziellen Fall, daß durch die Abspaltung des neutralen Fragments zunächst ein zweifach geladenes

C_2^{++} -Ion entsteht, das anschließend in zwei einfach geladene C_1^+ -Ionen zerfällt [s. z. B. Schema (7)], wäre die Anfangsenergie der Äthan-Satellit-Ionen zu erwarten.



Da sich die C_1^+ -Satellitenenergien der bisher untersuchten Paraffine nur wenig voneinander unterscheiden (s. Abb. 2), würde sich dieser spezielle Prozeß noch viel mehr der Beobachtung entziehen, als der voranstehend erläuterte Fall.

Obwohl sich also in unseren Ergebnissen keine direkten Hinweise für die Abspaltung neutraler C-Fragmente vor der Ladungstrennung finden, können solche Prozesse doch nicht ausgeschlossen werden.

Über die mit der Ladungstrennung *gleichzeitige* Abspaltung lassen sich a priori keine Aussagen machen.

5. Sekundäre Satellitgruppen

Am wahrscheinlichsten ist der Bruch einer (C-C)-Bindung *nach* der Ladungstrennung. Dabei handelt es sich also um den Bindungsbruch in einem *einfach* geladenen Ion. Es ist zu erwarten, daß die Ladungstrennung als relativ hochenergetischer Prozeß im allgemeinen auch ein „schneller“ Prozeß ist, während der Bruch einer (C-C)-Bindung in einem einfach geladenen Ion nach den in III gemachten Ausführungen als „langsam“ angenommen werden darf. Da die beim Bruch einer (C-C)-Bindung frei-werdende Übergangsenergie in der Größenordnung 0,1 eV liegt (III), darf sie gegenüber der Satellitenergie vernachlässigt werden. Die Anfangsenergie des primären Satellit-Ions verteilt sich auf die im sekundären Prozeß gebildeten Fragmente proportional zur Masse dieser Fragmente.

Beispiel: Nach Abb. 2 liegt die Energie der C_3^+ -Satelliten in n-Butan bei 0,9 eV. Zerfällt nun ein primärer C_3^+ -Satellit in ein C_2^+ -Ion und ein neutrales C_1 -Fragment, so behält das C_2^+ -Ion etwa $\frac{2}{3}$ der Anfangsenergie des C_3^+ -Satelliten, nämlich ca. 0,6 eV. Dieser Zahlenwert stimmt recht gut mit der Energie von 0,65 eV des zweiten, energiearmen Satelliten („s“) auf Massenzahl 28 überein.

Satellitgruppen, die sich auf die eben beschriebene Weise deuten lassen, bezeichnen wir als *sekundäre* Gruppen. Es wäre konsequent, nun auch die im Zusammenhang mit der Abspaltung von Wasserstoff entstehenden Satellitgruppen von C^+ , CH^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ usw. „sekundäre“ Gruppen zu nennen. Da sich diese Gruppen energetisch aber nicht hervorheben und die zeitliche Reihenfolge auch nicht ein-

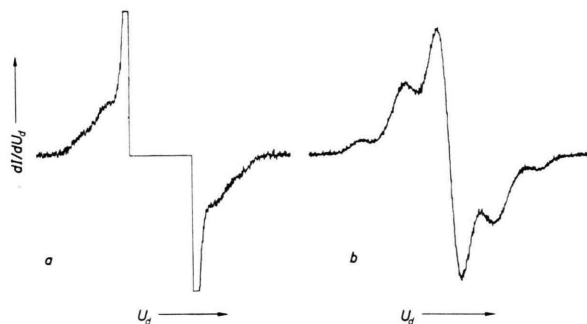


Abb. 3. Original-Registrierkurven $W[E(U_0)]$. a: $C_3H_6^+$, n-Hexan. b: $C_2H_4^+$, n-Hexan. U_0 = Ablenkspannung (siehe I). Im mittleren Teil der Registrierung a wurde der Schreiber während der Übersteuerung des Verstärkers abgeschaltet.

deutig entschieden werden kann, behalten wir die Bezeichnung „sekundär“ für die Satellit-Ionen vor, deren Anfangsenergie gegenüber den „normalen“ Satellitgruppen auffällig vermindert ist.

Sekundäre Satellitgruppen wurden eindeutig nur auf den Massenzahlen 28 (n-Butan, i-Butan, n-Pentan und n-Hexan) und 42 (neo-Pentan, n-Hexan und 3-Methyl-Pentan) gefunden (siehe II Tab. 2, sowie Tab. 3 in dieser Arbeit). Andeutungen findet man auf Massenzahl 41 (3-Methyl-Pentan) sowie auf 27, 29, 41 und 43 in n-Hexan. Zur Illustration gibt Abb. 3 die Originalregistrierungen der $W(E)$ -Verteilungen auf Massenzahl 28 und 42 von n-Hexan wieder. (Zwei weitere Beispiele zeigt Abb. 6 in II.)

Die in den Verteilungen 14 und 15 von n-Hexan gefundenen x-Satellit-Ionen höherer Anfangsenergie (siehe Abb. 4 und Tab. 1) sind zweifellos anderen Ursprungs. Eine Deutung kann aber z. Z. noch nicht gegeben werden.

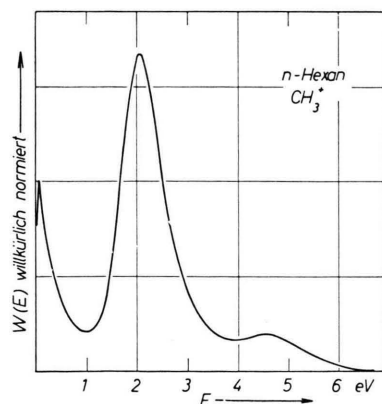


Abb. 4. Anfangsenergie-Verteilung $W(E)$ für CH_3^+ (n-Hexan) mit x-Satellitengruppe zwischen 4 und 5 eV.

6. Reaktionen mit Bindungsumordnung

Da man geneigt ist, die Ladungstrennung als schnellen Prozeß anzusehen, ist es bemerkenswert, daß Satellit-Ionen auch in Verbindung mit Bindungsumordnungen (rearrangement) gebildet werden, für deren Ablauf ein gewisser Zeitbedarf zu erwarten ist. Beispiele für die Satellitbildung mit gleichzeitiger Bindungsumlagerung finden sich in den $W(E)$ -Verteilungen auf Massenzahl 16 in Propan und den beiden Butanen. Wie Tab. 4 zeigt, sind die relativen Satellitintensitäten bei der Massenzahl 16 in den genannten Fällen größer als dem isotopischen Beitrag $C^{13}H_3^+$ entspräche. Ein merklicher Anteil des jeweiligen Satelliten auf Massenzahl 16 muß daher CH_4^+ -Ionen zugeordnet werden.

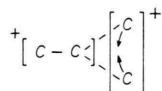
Substanz	$\frac{I(16)_s}{I(15)_s}$	$\frac{I(16)_{qu.th}}{I(15)_{qu.th}}$	$\frac{E(16)_{w/2}}{E(15)_{w/2}}$
Propan	0,024	0,029	0,49
n-Butan	0,018	0,053	0,27
i-Butan	0,037	0,038	0,29

Tab. 4. Satellitgruppen mit Bindungsumlagerung. In den Spalten 2 und 3 sind die Verhältnisse der integrierten $I(U_0)$ -Verteilungen (siehe Text, Abschnitt 8) der Satellitgruppen (Spalte 2) bzw. der quasithermischen Gruppen (Spalte 3) für die Massenzahlen 16 und 15 angegeben. Die Isotopenbeiträge $C^{13}H_3^+$ für die Massenzahl 16 allein sollten ungefähr ein Verhältnis von 0,011 ergeben. Der verbleibende Rest muß $C^{12}H_4^+$ -Ionen zugeordnet werden. In Spalte 4 sind die Verhältnisse der Verteilungsbreiten für die quasithermischen Gruppen angegeben. Unter $E_{w/2}$ verstehen wir die Anfangsenergie, bei der die $W(E)$ -Verteilung auf der Seite höherer Anfangsenergie wieder auf die Hälfte des Maximums abgesunken ist.

Das gleiche gilt übrigens von der quasithermischen Gruppe. Hier fällt auf, daß die Breite $E_{w/2}$ dieser Gruppe (Definition $E_{w/2}$ siehe Tab. 4) bei der Massenzahl 16 wesentlich kleiner ist, als die Verteilungsbreite $E_{w/2}$ bei der Massenzahl 15. Da der Isotopenbeitrag $C^{13}H_3^+$ zur quasithermischen Gruppe mit der Massenzahl 16 praktisch gleiche Verteilungsform haben muß wie $C^{12}H_3^+$ (Massenzahl 15), muß der quasithermische Anteil der $C^{12}H_4^+$ -Ionen eine extrem geringe Halbwertsbreite besitzen. Wir vermuten, daß die quasithermische Gruppe bei der Massenzahl 15 aus zwei Teilgruppen besteht, wobei nur die Teilgruppe mit der geringeren Energie ihr Gegenstück bei den quasithermischen CH_4^+ -Ionen findet.

Der Verdacht auf Bindungsumordnung besteht auch bei den Satellitgruppen der C_2 in i-Butan. Bei der Berechnung der in Tab. 2 aufgeführten effektiven Ladungsabstände war bereits stillschweigend

angenommen worden, daß diese Satellitgruppen durch einen Prozeß der nebenstehend gezeigten Form



gebildet werden. Für diese Annahme können wir allerdings nur die oben genannten Argumente zu Gunsten der Ladungstrennung als wesentlichen Satellit-Bildungsprozeß anführen und den Befund, daß sich die Energien der C_2 -Satellitgruppen gut in das allgemeine Bild (siehe z. B. Tab. 2) einfügen.

7. Aufttrittspotentiale

Korrelierte Ionen sollten gleiches Aufttrittspotential (AP) haben, wenn sie gemeinsam durch den gleichen Prozeß gebildet werden. AP -Messungen könnten daher wertvolle Aufschlüsse über die Richtigkeit der Hypothese und über detaillierte Reaktionswege liefern. Um dabei die Anfangsenergie-Analyse voll auszunutzen, kann man wie üblich die Elektronenenergie U_e schrittweise verändern und bei jedem Schritt die gesamte $W(E)$ -Verteilung (1. Ableitung der $I(U_d)$ -Verteilung – siehe I und II) registrieren. Übereinander aufgetragen ergeben die $W(E, U_e)$ -Verteilungen eine Kurvenschar. Jeder senkrechte Schnitt durch diese Kurvenschar liefert zu einer ganz bestimmten Anfangsenergie die Ionisierungskurve. Das Aufttrittspotential ist natürlich eine Funktion der vorgegebenen Anfangsenergie.

Abb. 5 a zeigt eine aus der $W(E, U_e)$ -Schar des CH_3^+ -Satelliten in Propan gewonnene Ionisierungskurve. Der Schnitt ist an der Stelle des Satellit-Maximum bei $U_e = 75$ Volt ($E = 2,5$ eV) vorgenommen worden. Es ergibt sich

$$AP(CH_3^+ \text{-Propan; } E = 2,5 \text{ eV}) = (32,4 \pm 1) \text{ Volt.}$$

Bisher existieren nur wenige und zum Teil recht ungenaue Daten, die zum Vergleich herangezogen werden können:

TSUCHIYA⁷ findet als AP des CH_3^+ - wie auch des $C_2H_3^+$ -Satelliten in Propan (31 ± 2) V, während STANTON⁶ für das AP von CH_3^+ -Ionen mit 2 eV An-

fangsenergie einen Bereich zwischen 30 und 33 V angibt. Schließlich geben OLMSTED, STREET und NEWTON¹¹ für die Satellitgruppe von CH_3^+ und $C_2H_3^+$ in Propan exakt das gleiche Aufttrittspotential von $(30,8 \pm 0,2)$ Volt an, wobei die Fehlerangabe von $\pm 0,2$ Volt erstaunlich klein ist.

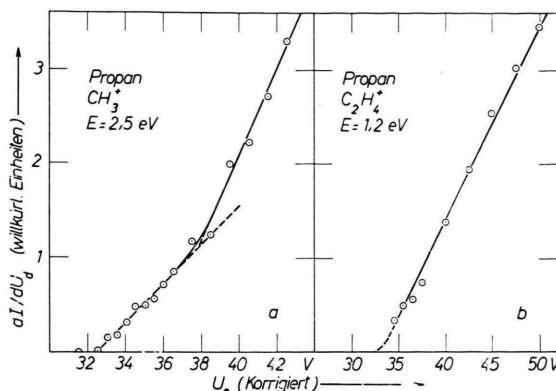


Abb. 5. Ionisierungskurven für Propan-Satellitgruppen, aufgenommen im Verteilungsmaximum. U_e = Elektronen-Beschleunigungsspannung (korrigiert durch gleichzeitige Messung der Ne^+ -Ionisierungskurve). Die Ionisierungskurven wurden aus einer Schar $W(E, U_e)$ -Kurven (direkt: dI/dU_d) gewonnen.

Eine von uns unter den gleichen Bedingungen wie bei CH_3^+ aufgenommene Ionisierungskurve von $C_2H_4^+$ -Propan-Ionen bei einer Anfangsenergie von 1,22 eV (Maximum der Satellitverteilung bei $U_e = 75$ V) zielt in die gleiche Gegend (Abb. 5 b). Die Meßunsicherheit ist jedoch zu groß, um darüber entscheiden zu können, ob die $C_2H_4^+$ -Satellitgruppe mit der CH_3^+ -Gruppe korreliert ist oder nicht.

Für die Auslösung der Prozesse

- $e + C_3H_8 \rightarrow CH_3^+ + C_2H_5^+ + 2 e$,
- $e + C_3H_8 \rightarrow CH_3^+ + C_2H_4^+ + H + 2 e$,
- $e + C_3H_8 \rightarrow CH_3^+ + C_2H_3^+ + H_2 + 2 e$

lassen sich recht zuverlässige Mindestenergien Q berechnen. Man erhält $Q_a = 22,2$ eV, $Q_b = 25,6$ eV und $Q_c = 24,6$ eV. Zur Berechnung wurden die folgenden Werte benutzt: Bildungswärme $\Delta H_f(C_3H_8) = -1,08$ eV¹², $\Delta H_f(CH_3) = +1,39$ eV¹³, $\Delta H_f(C_2H_4) = 0,54$ eV¹², $\Delta H_f(H) = +2,26$ eV¹², Ionisierungsenergie $IE(CH_3) = 9,84$ eV¹⁴, $IE(C_2H_4) = 10,51$ eV¹⁵, $\Delta H_f(C_2H_5^+) = +9,71$ eV¹⁶ und $\Delta H_f(C_2H_3^+) = +12,14$ eV¹⁶. Zählt

¹¹ J. OLMSTED III, K. STREET JR. u. A. S. NEWTON, J. Chem. Phys., **40**, 2114 [1964]. Für eine Mitteilung vor der Veröffentlichung danken wir Herrn Dr. OLMSTED, Berkeley.

¹² F. D. ROSSINI u. a., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh 1953.

¹³ F. D. ROSSINI u. a., Nat. Bur. Stand. Circular **500** [1952].

¹⁴ G. HERZBERG u. J. SHOOSMITH, Can. J. Phys. **34**, 523 [1956].

– G. HERZBERG, Proc. Roy. Soc., Lond. A **262**, 291 [1961].

¹⁵ K. WATANABE, T. NAKAYAMA u. J. MOTTL, Final Report on Ionization Potential of Molecules by a Photoionization Method, University of Hawaii, Department of Physics, 1959.

¹⁶ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York 1957, Tab. 45, S. 243 ff.

M/e	Propan				n-Butan				i-Butan				M/e
	a	b	API 3	API 62	a	b	API 4	API 1587	a	b	API 5	API 64	
1	2,41	0,42	0,62	—	1,36	0,23	0,36	—	1,23	0,22	0,38	—	1
2	0,35	0,10	0,04	—	0,24	0,11	0,03	0,01	0,16	0,09	0,02	—	2
12	0,15	0,05	0,12	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0,07	0,02	0,05	0,01	12
13	0,37	0,11	0,22	0,05	0,14	0,04	0,08	0,02	0,20	0,06	0,12	0,03	13
14	1,51	0,41	0,65	0,15	0,75	0,19	0,31	0,11	1,06	0,27	0,46	0,08	14
15	5,74	1,44	1,92	0,51	5,75	1,33	1,70	0,60	7,59	1,83	2,50	0,46	15
16	0,14	0,05	0,05	0,03	0,13	0,05	0,04	0,01	0,29	0,08	0,07	0,02	16
24	0,08	0,04	0,04	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	—	24
25	0,51	0,29	0,25	0,12	0,33	0,19	0,15	0,10	0,11	0,07	0,09	0,06	25
26	3,91	2,17	2,67	1,62	3,18	1,62	1,98	1,49	1,31	0,71	0,92	0,49	26
27	14,4	10,8	12,2	9,53	14,8	10,4	11,9	10,1	10,5	9,08	10,9	7,51	27
28	15,6	18,7	18,4	18,9	9,03	9,93	10,5	9,81	1,64	0,93	1,02	0,59	28
29	24,8	30,5	31,1	31,1	11,6	13,4	14,2	13,6	1,91	2,08	2,41	1,96	29
30	0,56	0,68	0,68	0,68	0,30	0,34	0,32	0,30	0,06	0,06	0,06	0,06	30
36	0,20	0,14	0,16	0,14	0,05	0,03	0,03	0,01	0,09	0,05	0,04	0,04	36
37	1,32	1,00	1,05	0,92	0,64	0,37	0,32	0,30	1,02	0,61	0,55	0,40	37
38	2,00	1,57	1,64	1,48	1,06	0,63	0,61	0,59	1,77	1,09	1,08	0,81	38
39	6,18	5,15	5,28	4,75	6,63	4,48	4,02	3,83	10,7	7,14	6,45	4,75	39
40	0,89	0,85	0,78	0,78	1,00	0,73	0,52	0,55	1,71	1,28	0,93	0,81	40
41	3,67	4,09	3,95	4,53	8,44	8,84	8,94	9,94	14,7	14,3	14,9	15,2	41
42	1,82	2,20	1,81	1,84	3,31	4,13	3,92	4,24	9,68	13,4	13,1	15,9	42
43	5,98	8,39	7,09	10,2	24,6	34,1	32,2	35,8	30,0	41,3	39,1	44,4	43
44	7,13	10,6	9,01	12,3	0,85	1,18	1,07	1,19	1,04	1,43	1,30	1,49	44
45	0,24	0,35	0,27	0,40	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	45
48					0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	48
49					0,17	0,14	0,13	0,15	0,13	0,11	0,10	0,10	49
50					0,52	0,43	0,41	0,49	0,40	0,34	0,35	0,36	50
51					0,43	0,37	0,34	0,39	0,34	0,30	0,29	0,30	51
52					0,11	0,10	0,08	0,09	0,07	0,07	0,06	0,06	52
53					0,28	0,28	0,24	0,29	0,20	0,21	0,19	0,22	53
54					0,09	0,09	0,06	0,07	0,04	0,04	0,03	0,04	54
55					0,30	0,36	0,30	0,36	0,16	0,19	0,16	0,20	55
56					0,24	0,30	0,23	0,29	0,14	0,17	0,13	0,18	56
57					0,65	0,96	0,78	0,94	0,96	1,34	1,17	1,60	57
58					2,84	4,40	3,96	4,06	0,70	1,08	1,07	1,72	58
59					0,15	0,23	0,17	0,18	0,04	0,05	0,04	0,08	59

Tab. 5. Spektrenvergleich. a: Spektren gewonnen aus den integrierten $I(U_d)$ -Verteilungen; b: gewonnen aus den Maxima dieser Verteilungen. Daneben Vergleichsspektren aus "Mass Spectral Data, American Petroleum Institute (API) Research Project 44". Bei allen Spektren ist die Gesamtintensität unter Vernachlässigung von doppeltgeladenen und metastabilen Ionen gleich 100 gesetzt. Elektronenenergie bei a und b, sowie bei API 62/64 75 eV, sonst 70 eV. Bei $M/e=28$ der Propanpektren a und b besteht Verdacht auf eine geringfügige N_2 -Verunreinigung. Außerdem können bei allen Spektren a und b wegen der apparativ (siehe auch I) bedingten geringeren Massenauflösung sehr schwache Linien dann verfälscht sein, wenn metastabile Ionen mit vergleichbarer Intensität bei nur wenig verschiedenen effektiven Massenzahlen auftreten, wie z. B. bei $M/e=24,1$. Die Ionenquellentemperatur wurde bei a und b mit einem Thermoelement zu $215 \pm 5^\circ C$ gemessen. — Für die Butane läßt sich die Temperaturmessung über das Verhältnis $I(57)/I(58)$ kontrollieren: Unter der Benutzung der von OSBERGHAUS und TAUBERT¹⁷ gemessenen Temperaturabhängigkeit dieses Verhältnisses errechnet sich für n-Butan eine Temperatur von ca. $225^\circ C$, während für Iso-Butan aus Messungen von Fox und HIPPLE¹⁸, sowie aus internen Labormitteilungen der Associated Electrical Industries, Manchester, eine Temperatur von $230^\circ C$ folgt. Die für API 3, 4 und 5 in den Mass Spectral Data vermerkte Temperatur von $245^\circ C$ scheint mit der wahren Gastemperatur wenig gemein zu haben. Eine entsprechende Analyse des $I(57)/I(58)$ -Verhältnisses ergibt für n- und i-Butan $188^\circ C$ bzw. $204^\circ C$.

man dazu die kinetischen Energien der Satellit-Ionen (II, Tab. 2), so verbleiben in jedem Falle mehr als 3 eV Restenergie, die wir als kinetische Energie der neutralen Fragmente und als Anregungsenergie erklären müssen.

Mit Sicherheit liegen die gemessenen Auftretspotentiale so hoch, daß eine zweifache Ionisation möglich ist.

¹⁷ O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Z. Phys. Chem., N.F. 4, 264 [1955].

¹⁸ R. E. FOX u. J. A. HIPPLE, J. Chem. Phys. 15, 208 [1947].

8. Relativintensitäten

Konventionelle Massenspektrometer diskriminieren bekanntlich Ionen mit Anfangsenergie, d. h. von den ursprünglich in der Ionenquelle gebildeten Ionen erreichen um so weniger den Auffänger, je höher ihre Anfangsenergie ist. Dieser Effekt wird dann besonders groß sein, wenn relativ kräftige Satellitgruppen existieren.

Die Geometrie der von uns verwendeten Anordnung zeigt diesen Effekt in extremem Maße: Die Ionenquelle produziert ein divergentes Ionenbündel, in dem die Ionen verschiedener Anfangsenergie proportional zu ihrer Bildungswahrscheinlichkeit vertreten sind. Von dieser zunächst noch nicht diskriminierten Ionengesamtheit kann jedoch jeweils nur ein Teil den Auffängerspalt passieren und nachgewiesen werden (Diskriminierung!). Durch Anlegen einer Ablenkspannung U_d an ein außerhalb der Ionenquelle angebrachtes Plattenpaar kann das Ionenbündel jedoch am Auffängerspalt vorbeigeführt werden, so daß wenigstens zeitlich nacheinander alle Teile des Bündels zum Nachweis gelangen (I. 6) und die Diskriminierung auf diese Weise wieder aufgehoben werden kann. Die Integrale über die so ge-

wonnenen Ionenstrom-Verteilungen $I(U_d)$ können als Relativintensitäten angesehen werden, die keine Diskriminierung gegenüber der Anfangsenergie mehr zeigen sollten.

Eine mögliche Massendiskriminierung glauben wir dadurch ausgeschaltet zu haben, daß wir zur Kompensation der Vordispersion eine zwischen den beiden Seiten der Ionenlinse L_i (I, Abb. 6) angelegte Justierspannung auf maximalen Ionenstrom eingestellt haben. Diese Einstellung wurde für jede C-Gruppe und vor allem für H_2^+ und H^+ erneut vorgenommen. Die auf diese Weise gewonnenen Massenspektren von Propan und den beiden Butanen sind in Tab. 5 wiedergegeben. Daneben sind auch die aus den Maxima der $I(U_d)$ -Verteilungen gewonnenen Massenspektren aufgeführt, die naturgemäß einen extremen Diskriminierungseffekt aufweisen. Zum weiteren Vergleich sind jeweils zwei dem API-Katalog entnommene Spektren aufgeführt, die einen etwas geringeren, aber immer noch deutlichen Diskriminierungseffekt zeigen.

Für die analytische Anwendung ist die Kenntnis dieser Effekte von geringer Bedeutung, solange die mit Reinsubstanzen an einem bestimmten Massenspektrometer gewonnenen Eichspektren reproduzier-

M/e	Satellitintensitäten in Prozenten der Totalionisation					
	Propan		n-Butan		i-Butan	
	Min. Extr.	Max. Extr.	Min. Extr.	Max. Extr.	Min. Extr.	Max. Extr.
12		0,05		0,03		0,04
13		0,17		0,09		0,13
14		0,92		0,54		0,79
15		4,61 (5,42)		5,02 (5,94)		6,53 (7,99)
16		0,11		0,09		0,25
$\Sigma I(C_1)_s$		5,86		5,77		7,74
25	0,02	0,08		0,07	—	—
26	0,53	0,99		1,13	0,22	0,30
27	2,03	2,84		3,16	0,27	0,54
28	1,43	1,43		0,75	0,11	0,11
29	0,15	0,15		0,70	—	—
$\Sigma I(C_2)_s$	4,16	5,49		5,81	0,60	0,95
37			0,03	0,11	0,05	0,11
38			0,03	0,15	0,07	0,29
39			0,42	1,08	0,60	1,43
40			0,16	0,26	0,11	0,19
41			0,20	0,49	0,55	0,97
42			0,11	0,17	0,29	0,36
43			—	—	—	—
$\Sigma' I(C_3)_s$			0,95	2,26	1,67	3,35
28 s			0,98	0,98	1,08	1,08
$\Sigma I(C_3)_s$			1,93	3,24	2,75	4,43

Tab. 6. Kohlenstoffbilanz bei einer nominellen Elektronenenergie von 75 eV. Bei $M/e=15$ haben wir zum Vergleich die revidierten Werte von OLMSTED, STREET und NEWTON¹¹ in Klammern beigefügt. Diese Werte wurden bei einer nominellen Elektronenenergie von 70 eV gewonnen.

bar sind. Für den Gebrauch bei theoretischen Untersuchungen über die Bildungswahrscheinlichkeit der verschiedenen Fragment-Ionen ist es jedoch notwendig, die Spektren in ihrer nicht-diskriminierten Form zu kennen. Wie aus Tab. 5 ersichtlich, sind die Diskriminierungseffekte nicht nur bei intensitätsarmen Ionen wie H^+ , H_2^+ , CH_2^+ , C_2H^+ usw. merklich, sondern auch bereits bei sehr intensiven Ionen wie $C_3H_7^+$, $C_2H_5^+$ usw. Im Vergleich zum diskriminierungsfreien Spektrum zeigen im diskriminierten Spektrum Ionen geringer mittlerer Anfangsenergie eine zu große, Ionen hoher mittlerer Anfangsenergie eine zu kleine Relativintensität. Der sehr umfangreiche API-Katalog ist somit zwar ein nach wie vor wertvolles Orientierungsmittel, das aber für jede direkte Verwendung bei analytischen wie theoretischen Problemen unzulänglich ist.

9. Kohlenstoffbilanz

Die Kenntnis der $W(E)$ -Verteilungen erlaubt schließlich die Aufspaltung der in Tab. 5 aufgeführten relativen Ionenhäufigkeiten in quasithermische und Satellit-Anteile. Tab. 6 gibt die Satellitintensitäten für Propan und die beiden Butane wieder. Auch hier sind Anteile der Totalionisation angegeben; die Totalionisation ist gleich 100 gesetzt.

Unter „Satellitintensität“ verstehen wir das Integral über die gesamte Satellitverteilung. Wo der Verlauf der Satellitverteilung nur durch Extrapolation gewonnen werden konnte, sind die aus den beiden Extremalextrapolationen folgenden Daten angegeben. Natürlich kann die Aufspaltung im Prinzip auch an den Intensitätsverteilungen $I(U_d)$ vorgenommen werden, wie sich umgekehrt die in Tab. 5 wiedergegebenen Daten auch aus den $W(E)$ -Verteilungen gewinnen lassen. Bei einigen Stichproben wurde eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beiden Methoden festgestellt. In

Substanz	$I(15)_s/I(15)_{qu.th}$	
	diese Arbeit	OLMSTED u. a. ¹¹
Äthan	1,8	2,96
Propan	4,1	4,93
n-Butan	6,8	6,25
i-Butan	6,2	5,67
n-Pentan	5,6	5,81
neo-Pentan	9,9	11,12
n-Hexan	4,0	—
n-Heptan	—	3,80

Tab. 7. Häufigkeitsverhältnis der CH_3^+ -Satellit-Ionen zu quasithermischen CH_3^+ -Ionen. Nominelle Elektronenenergie: 75 eV, bei den OLMSTEDSchen Werten 70 eV.

Tab. 7 sind noch die Zahlenwerte für das Verhältnis Satellitintensität zur Intensität der quasithermischen Gruppe der CH_3^+ -Ionen einiger Paraffine zusammengestellt.

Aus Tab. 6 lassen sich nun auch unmittelbar die Kohlenstoffbilanzen für korrelierte C-Gruppen ablesen. Wegen der Unkenntnis über die detaillierten Zerfallsprozesse ist es nicht möglich, eine Kohlenstoffbilanz zwischen einzelnen korrelierten Ionen aufzustellen. Aber auch von den Bilanzen zwischen ganzen korrelierten C-Gruppen ist in den untersuchten Fällen keine ausgeglichen. Beim Propan kommt zwar die Gesamtintensität der C_2 -Gruppe der der C_1 -Gruppe recht nahe, doch ist die Gruppe mit der größeren C-Zahl zu schwach vertreten. In verstärktem Maße gilt das für den Vergleich der Satellitintensitäten in der C_3 - und C_1 -Gruppe bei den Butanen. Die in der C_2 -Gruppe bei der Massenzahl 28 gefundenen sekundären Satelliten sind dabei schon ihrer Ursprungsgruppe zugerechnet.

Eine vielleicht naheliegende Erklärungsmöglichkeit für diese Diskrepanzen, nämlich die Annahme einer auch bei der Ablenkmethod noch vorhandenen Restdiskriminierung, scheidet aus. Eine solche Diskriminierung würde sich am stärksten bei den Ionen hoher Anfangsenergie bemerkbar machen, und das sind gerade die Satellitgruppen mit der jeweils geringeren C-Zahl. Die Bilanzen würden sich also noch weiter von einem Ausgleich entfernen. Um die Bilanzen ausgleichen zu können, müssen wir daher annehmen, daß — ähnlich wie bei den Butanen auf Massenzahl 28 — weitere sekundäre Satellitgruppen existieren, die jedoch durch die Ausläufer relativ intensiver quasithermischer Gruppen überdeckt werden und sich so der Beobachtung entziehen. Andeutungen von zusätzlichen sekundären Gruppen finden sich z. B. in n-Hexan bei den Massenzahlen 41, 29 und 27. Bei vielen anderen Verteilungen lassen sich die bisher als quasithermisch angesehenen Gruppen ohne Schwierigkeiten in eine quasithermische Gruppe und eine sekundäre Satellitgruppe aufteilen, die beide zusammen in ihrer Überlagerungs-Verteilung keinerlei Struktur aufweisen.

Einer Verbesserung der Kohlenstoffbilanzen durch diese Annahme sind jedoch Grenzen gesetzt: Die Existenz verborgener sekundärer Satellitgruppen würde die Verteilungen der dann verbleibenden eigentlichen quasithermischen Gruppen gegenüber den gemessenen Verteilungen verschmälern. Nun ist es aber plausibel, z. B. die quasithermischen C_2 -Gruppen von Propan und allen höheren Paraffinen

ungefähr von gleicher Form und Breite anzunehmen, wie wir es auch tatsächlich gefunden haben (siehe II). Die Annahme von verborgenen, relativ intensiven sekundären Satellitgruppen in der C_2 von Butan würde aber gerade diese Gleichheit aufheben, da ja solche Gruppen wohl bei den Butanen und allen höheren Paraffinen nicht aber in der C_2 von Propan auftreten können. Wie eine Abschätzung unter Berücksichtigung dieses Punktes zeigt, können die Butanbilanzen durch die Annahme verborgener sekundärer Satellitgruppen wesentlich verbessert, wenn auch nicht vollständig ausgeglichen werden.

Das verbleibende Defizit in der C_2 (Propan) und C_3 (Butan) ließe sich schließlich in allen drei Fällen durch die Annahme von Prozessen des Typs (7) erklären, da bei derartigen Prozessen überhaupt nur C_1 -Satellit-Ionen gebildet werden.

Die Kohlenstoffbilanz erweist sich damit als eine sehr fragwürdige Testmöglichkeit: Für das auf der

Seite der schwereren Satellit-Ionen beobachtete Defizit gibt es zwar plausible Erklärungsmöglichkeiten, die sich mit unserer Versuchsanordnung aber nur schwer oder gar nicht beweisen lassen.

Die übrigen hier diskutierten Ergebnisse — Impulssatz, Ladungsabstände und Auftrittspotentiale — liefern ohne Ausnahme Argumente für die Existenz ladungstrennender Prozesse bei der Bildung von Satellit-Ionen¹⁹.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung des verwendeten Massenspektrometers.

¹⁹ Argumente für die von KUSCH, HUSTRULID und TATE aufgestellte Hypothese lesen nunmehr auch OLMSTED, STREET und NEWTON aus ihren Ergebnissen¹¹, nachdem diese Autoren zunächst zu dem entgegengesetzten Schluß gelangt waren (siehe Tagungsbericht in Chem. Eng. News, July 22, 1963, Seite 41).

Lebensdauer der Elektronenzustände $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, $NH(A^3\Pi)$, $NH(c^1\Pi)$, $PH(^3\Pi)$

Von E. FINK und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. **19 a**, 1193—1201 [1964]; eingegangen am 19. Mai 1964)

Mit Hilfe eines Phasenfluorometers wurden die Lebensdauern τ einiger Elektronenzustände von N_2 , N_2^+ , NH und PH bestimmt und folgende Ergebnisse erhalten:

$$\begin{array}{ll} N_2(C^3\Pi_u) : \tau = (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ sec;} & NH(c^1\Pi) : \tau = (4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ sec;} \\ N_2^+(B^2\Sigma_u^+) : \tau = (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ sec;} & PH(^3\Pi) : \tau = (4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ sec.} \\ NH(A^3\Pi) : \tau = (4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ sec;} & \end{array}$$

Damit ergeben sich die folgenden Oszillatorenstärken:

$$\begin{array}{ll} N_2(C^3\Pi_u \leftarrow B^3\Pi_g) : f = 0,063 \pm 0,012 & NH(c^1\Pi \leftarrow a^1\Delta) : f = 0,0036 \pm 0,0004 \\ N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+) : f = 0,051 \pm 0,005 & PH(^3\Pi \leftarrow ^3\Sigma^-) : f = 0,0078 \pm 0,0008 \\ NH(A^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-) : f = 0,0073 \pm 0,0013 & \end{array}$$

Die Meßanordnung wurde im Hinblick auf Untersuchungen von Zuständen chemisch instabiler Teilchen entwickelt. Die Anregung erfolgte durch Elektronenstoß.

Die meistens benutzte Methode, Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Oszillatorenstärken zu bestimmen, geht nach der EINSTEINSCHEN Theorie¹ von der Messung des Absorptionskoeffizienten aus. Diese Methode ist praktisch jedoch nur bei Zuständen chemisch stabiler Teilchen und solchen Übergängen, die direkt mit dem Grundzustand kombinieren, anwendbar. Bei Zuständen chemisch instabiler Teilchen, wie

z. B. Ionen und Radikalen, tritt die Schwierigkeit der Bestimmung der Teilchenkonzentration im unteren Zustand auf. Erfolgt der Übergang zwischen angeregten Niveaus, so ist die Methode oft nicht anwendbar. Aus diesen Gründen ist sie nur in einem Fall eines einfachen instabilen Teilchens, nämlich des OH-Radikals von OLDENBERG und Mitarbeitern² angewandt worden. Die Methode wird dadurch weiter

¹ A. EINSTEIN, Phys. Z. **18**, 121 [1917].

² O. OLDENBERG u. F. F. RIEKE, J. Chem. Phys. **6**, 439, 779 [1938].