

Auftrittspotentialmessungen an ionisierten Molekülbruchstücken mit kinetischer Anfangsenergie

Von H. EHRHARDT und T. TEKAAT

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1382—1388 [1964]; eingegangen am 5. August 1964)

A 60°-magnetic mass spectrometer of high sensitivity (smallest detectable signal ca. 10^{-19} amps) has been used for the measurement of appearance potentials of high kinetic energy fragment ions from propane. The appearance potential values show that these ions originate both from singly and doubly charged molecular ions. The ions $C_2H_3^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_2^+$, CH_3^+ , CH^+ , H_2^+ , and H^+ are produced by at least two reactions. However, only one process was found for the ions $C_2H_4^+$ and C_2H^+ . The calculated and measured appearance potentials agree within some tenths of a volt. The kinetic energy was measured by the deflection method. The accuracy in the determination of appearance potentials is largely determined by the high resolution in kinetic energy measurement.

Beim Beschuß vielatomiger Moleküle mit Elektronen genügender Energie entstehen die Fragment-Ionen mit mehr oder weniger kinetischer Energie. Messungen des Betrags oder der Verteilungen dieser Energie sind bereits häufig¹⁻⁹ mit z. Tl. großer Genauigkeit durchgeführt worden. Im Fall der einfachen Kohlenwasserstoffe erscheinen die weitaus meisten Fragment-Ionen mit nur geringer Anfangsenergie, im Mittel wenige zehntel Elektronenvolt. Für diese Gruppe hat sich in den letzten Jahren die Bezeichnung quasithermische Ionen eingebürgert. Dagegen findet man bei *allen* Ionen, die durch wenigstens eine C-C-Spaltung zustande gekommen sind, sogenannte Anfangsenergiesatelliten, d. h. Ionen verhältnismäßig großer kinetischer Energie (KE) im Bereich von einem bis einige Elektronenvolt. Während des Dissoziationsprozesses wird also ein relativ großer Bruchteil der inneren Energie des zerfallenden Ions in translatorische Energie der Fragmente verwandelt. Als lange bekanntes und häufig untersuchtes Beispiel sei das CH_3^+ -Ion aus verschiedenen einfachen Kohlenwasserstoffen genannt; bei 50 eV Energie der ionisierenden Elektronen sind hierbei die Intensitäten der quasithermischen und der Satellitengruppen (KE ca. 2,5 eV) etwa gleich groß^{2, 6, 8}.

Die Existenz der verschiedenen KE-Gruppen besagt, daß offensichtlich verschiedene Prozesse zu Ionen gleicher Masse führen. In den letzten zehn Jahren ist von mehreren Autoren²⁻¹¹ gezeigt worden, daß Ionen großer Anfangsenergie aus doppelt geladenen Molekül-Ionen entstehen können. Aus den gemessenen kinetischen Energien wurden Ladungsabstände im zweifach ionisierten Molekül-Ion im Augenblick des Zerfalls berechnet und recht vernünftige Werte gefunden^{3, 11}. Unter der Annahme, daß der Zerfallsprozeß



lautet, sollten sich die Anfangsenergien der zueinander komplementären Fragment-Ionen B_1^+ und B_2^+ wie

$$E_1/E_2 = M_2/M_1$$

verhalten, wenn M_i die Massenzahl des Bruchstückions B_i^+ bedeutet. Auch dieses Verhalten konnte in vielen Fällen weitgehend bestätigt werden²⁻¹¹. Schließlich ergab sich ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der obigen Annahme aus der Messung der Auftrittspotentiale (AP) einiger Satellitengruppen^{5, 8, 10, 11}, die jedoch mit einer Unsicherheit von mehreren Volt behaftet sind^{11a}. Natürlich können

¹ R. TAUBERT, *Advances in Mass Spectrometry*, Pergamon Press, London 1959.

² J. BRACHER, H. EHRHARDT, R. FUCHS, O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, *Advances in Mass Spectrometry*, Pergamon Press, London 1962.

³ F. L. MOHLER, V. H. DIBELER u. R. M. REESE, *J. Chem. Phys.* **22**, 394 [1954].

⁴ R. J. KANDEL, *J. Chem. Phys.* **22**, 1494 [1954].

⁵ H. E. STANTON, *J. Chem. Phys.* **30**, 116 [1959].

⁶ R. FUCHS u. R. TAUBERT, *Z. Naturforschg.* **19 a**, 494 [1964].

⁷ T. TSUCHIYA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1221 [1962].

⁸ T. TSUCHIYA, *J. Chem. Phys.* **36**, 568 [1962].

⁹ T. TSUCHIYA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1290 [1963].

¹⁰ J. OLMSTED, K. STREET u. A. S. NEWTON, *J. Chem. Phys.* **40**, 2114 [1964].

¹¹ R. FUCHS u. R. TAUBERT, *Z. Naturforschg.* **19 a**, 1181 [1964].

^{11a} Zusatz bei der Korrektur: OLMSTED u. Mitarb.¹⁰ haben für die Satellitengruppen CH_3^+ und $C_2H_3^+$ aus Propan das Auftrittspotential zu $30,8 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$ angegeben.

^{11b} Zusatz bei der Korrektur: J. APPEL, J. DURUP u. F. HEITZ (ASTM-Tagung, Paris, Sept. 1964) konnten über AP-Messungen CH_3^+ -Ionen großer Anfangsenergie aus einfach ionisierten Propanionen nachweisen.



grundsätzlich Ionen großer Anfangsenergie auch aus einfach ionisierten Molekül-Ionen entstehen, also über die Anregung stark abstoßender Potentialflächen, wie es im Fall zweiatomiger Moleküle allgemein bekannt ist. Ein Beispiel eines solchen Prozesses ist bisher nicht bekannt geworden^{11b}, was an der Schwierigkeit der Messung genügend genauer Aufttrittspotentiale infolge der geringen Intensitäten der Satelliten großer kinetischer Energie liegt.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, mit möglichst großer Präzision die Aufttrittspotentiale der verschiedenen Satellitengruppen von H^+ und H_2^+ und der Ionen der C_1 - und C_2 -Gruppe aus Propan bei gleichzeitiger Messung ihrer kinetischen Energie zu bestimmen. Die C_3 -Gruppe enthält nur quasi-thermische Ionen und wurde deshalb nicht untersucht. Mit Hilfe genauer Aufttrittspotentiale sollte es möglich sein, die Reaktionsgleichungen für die Bildung der KE-Satelliten anzugeben.

A. Meßanordnung und Meßmethoden

I. Apparatur

Die Untersuchungen wurden mit einem magnetischen 60° -Massenspektrometer durchgeführt. Zur Bestimmung der KE der Fragment-Ionen diente die bereits mehrfach beschriebene Ablenkmethode¹²⁻¹⁵, wobei die Verbreiterung des Ionenstrahls in Richtung des Magnetfeldes ein quantitatives Maß für die Anfangsenergie ist. Der Ionenstrahl wird zur Messung der KE-Verteilung am Auffängerspalt des Spektrometers mit Hilfe eines Ablenkcondensators vorbeigeschwenkt, dessen elektrisches Feld parallel zum Magnetfeld des Massenspektrometers verläuft. Die Breite des Auffängerspaltens in Richtung des Magnetfeldes muß zur Erreichung eines guten Auflösungsvermögens bezüglich der Anfangsenergie natürlich klein sein.

Beim Bau der Ionenquelle waren zwei Forderungen zu berücksichtigen. Das Ioneneinzugsgebiet muß einerseits klein gehalten werden, da es schwierig ist, über eine große Fläche eine gleichmäßige Elektronendichte zu erzeugen. Dieses ist notwendig, um eine nichtverfälschte Anfangsenergieverteilung messen zu können. Andererseits wird aber ein möglichst schwaches Ziehfeld zwischen Boden (KB, s. Abb. 1) und Ionenrepeller (IR) angestrebt, um eine gute Energiehomogenität des Elektronenstrahls und damit gute AP-Messungen zu gewährleisten. Diese beiden Forderungen widersprechen sich. Als Kompromiß wurde in unserem Fall das Ziehfeld zwischen 2 und max. 6 V/3,5 mm betrieben. Damit ist die Größe des Ioneneinzugsgebietes in y -Richtung (Richtung des Magnetfeldes) festgelegt (für eine KE

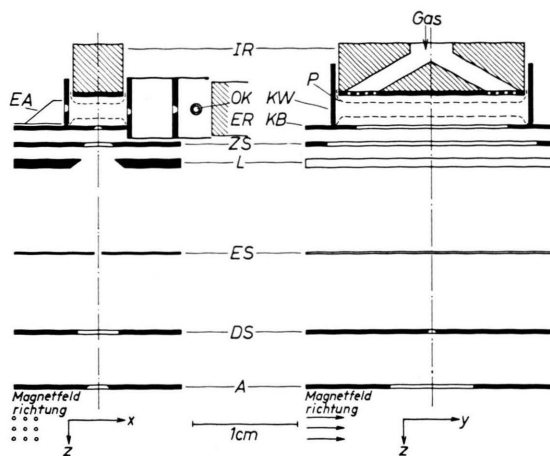


Abb. 1. Schematische Darstellung der Ionenquelle (in Klammern Potentialwerte in Volt): IR Ionenrepeller (1803), KW Kästchenwände (1800), OK Oxydkathode, ER Elektronenrepeller, EA Elektronenauffänger, KB Kästchenboden (1797), ZS Ziehspalt (1790), L Linse (1460), ES Erdschicht (0), DS Diskriminierungsspalt für y -Komponente der Anfangsenergie (0), A Abschirmspalt (0). Die gestrichelten Linien P im Ionisationsraum stellen Äquipotentialflächen dar.

von 3 eV ca. $\pm 6,2$ mm, für 6 eV ca. $\pm 7,7$ mm bei einem Ziehfeld von 6 Volt). Die Ausdehnung des Ionisationsraumes in x -Richtung ist klein (s. Abb. 1). Diese Richtung ist zugleich die Einschubrichtung des Elektronenstrahls. Auf diese Weise konnte eine größere Ablenkung der Elektronen im Ziehfeld zwischen Repeller und Boden vermieden und damit die apparativ bedingten Fehler in den AP-Kurven verringert werden (aus demselben Grund wurde auch die Oxydkathode verwendet). Zudem wurde die Größe des Ioneneinzugsgebietes in x -Richtung durch geeignete Dimensionierung des Spaltes im Kästchenboden (KB; 0,4 mm breit) und des Erdschlittes (ES, 0,7 mm breit) auf max. $\pm 2,0$ mm beschränkt, so daß die zum Nachweis gelangende x -Komponente der Anfangsgeschwindigkeit (bei 4 V/3,5 mm entspricht das einer KE $< 0,66$ eV) die Geschwindigkeitsverteilung der y -Komponente von Satelliten großer Anfangsenergie nicht beeinflusst. Da Boden, Wände und Ionenrepeller auf verschiedenen Potentialen gelegt werden konnten, war die Potentialverteilung im Kästchen symmetrisch zur Ebene des Elektronenflachstrahls (s. Abb. 1). Nur auf diese Weise lassen sich mit genügender Genauigkeit die Aufttrittspotentiale der Anfangsenergie an die von thermischen Ionen (Edelgas) anschließen. Die Länge der indirekt geheizten Oxydkathode betrug 25 mm, ihre Emissionsverteilung wurde mit einem dreigeteilten Auffänger gemessen. Der Einfluß des Streufeldes des Massenspektrometer-Magneten konnte durch außerhalb des Spektrometers angebrachte HELMHOLTZ-Spulen kompensiert werden. Alle Spalte der Ionenoptik waren in y -Richtung lang, um eine Diskri-

¹² C. E. BERRY, Phys. Rev. **78**, 597 [1950].

¹³ O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Angew. Chem. **63**, 287 [1951].

¹⁴ R. TAUBERT, Z. Naturforschg. **19 a**, 484 [1964].

¹⁵ J. DURUP u. F. HEITZ, J. Chim. Physique **61**, 470 [1964].

minierung der zu messenden Anfangsenergieionen zu vermeiden. Der Ionenstrahl wurde in y -Richtung scharf durch den Spalt (DS) ausgeblendet, der im feldfreien Raum lag (um die Anfangsenergiemessung nicht durch einen elektrischen Durchgriff an dieser Stelle zu verfälschen), und die punktförmige Quelle für die zu untersuchenden Anfangsenergieionen darstellte. Hinter diesem Spalt befand sich der vergoldete Ablenkkondensator (Länge und Höhe ca. 40 mm, Plattenabstand 8 mm), der die Ionen am Auffängerspalt vorbeiswenkt. Dieser Spalt war in x - bzw. y -Richtung 1,3 bzw. 0,75 mm breit. Damit war die Energieauflösung bezüglich der Anfangsenergie

$$\Delta^k E = 0,167 \sqrt{kE};$$

aus dieser Zahlenwertgleichung folgt $\Delta^k E$ in eV, wenn kE in eV eingesetzt wird.

Der Ionenstrom wurde mit einem Multiplier und einem Schwingkondensatorverstärker (Cary 31) verstärkt; die Aufzeichnung der AP-Kurven geschah dann mit einem Zweikoordinatenschreiber. Dabei gab ein Signalstrom von einigen Ionen pro sec noch einen meßbaren Ausschlag auf dem Schreiber. Ein elektrisches Gegenfeld vor dem Austrittsspalt unterdrückte Streu- und metastabile Ionen, so daß der Untergrundstrom (einschließlich Dunkelstrom des Multipliers) an der Stelle der zu messenden Anfangsenergieionen etwa 10^{-19} A betrug (Zeitkonstante des gesamten Nachweiskreises bis zu ca. 10 sec einstellbar).

Die untersuchte Propangasprobe hatte einen Reinheitsgrad von 99,98 Mol-Proz. (Phillips Petroleum Company); gleichzeitig wurden Helium und Neon (spektralrein) als Bezugsgas für die Aufttrittspotentialmessungen eingelassen. Der Meßgasdruck betrug ca. $1 \cdot 10^{-5}$ Torr, der Restgasdruck ca. $5 \cdot 10^{-7}$ Torr.

II. Bestimmung der kinetischen Energie und der Aufttrittspotentiale

Den Zusammenhang zwischen der Spannung U_c am Ablenkkondensator und der kinetischen Energie kE der Ionen beschreibt die Gleichung

$$U_c = C \sqrt{kE}. \quad (1)$$

Dabei ist C eine Apparatekonstante, die unabhängig von der Ionenmasse ist und mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt wurde. Der übliche Weg benutzt hierzu die MAXWELL-Verteilung der thermischen Energie von z. B. Edelgasionen. Trägt man den Logarithmus der Intensität dieser Ionen gegen das Quadrat der Ablenkspannung auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung $1/C^2 k T$ ¹⁶ die Konstante C errechnet werden kann. Die Ausblendung der x -Komponente der Anfangsenergie beeinflußt nicht die MAXWELL-Verteilung. Die

zweite Möglichkeit der Bestimmung folgt aus Aufttrittspotentialmessungen an H^+ . Aus den Betrachtungen des Abschnitts B und der Beziehung Gl. (1) folgt, daß zwischen den gemessenen Aufttrittspotentialen und dem Quadrat der Ablenkspannung U_c ein linearer Zusammenhang besteht (vgl. Abb. 2), wobei die Steigung bis auf eine Korrektur der Größenordnung von 5%, die das Massenverhältnis der bei der Dissoziation entstehenden Fragmente enthält, gleich C^2 ist [Gl. (4), Abschnitt B, $kE = U_c^2/C^2$ und $M_1 = 1$; $M_2 \gg 1$]. Im Grunde ist da-

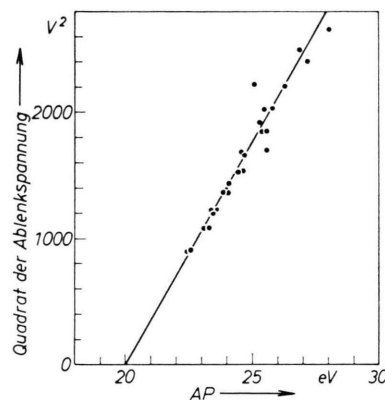


Abb. 2. Aufttrittspotential von H^+ in Abhängigkeit vom Quadrat der Spannung am Ablenkkondensator. Die Steigung der Geraden dient zur Eichung der Anfangsenergiemessung (s. Text).

mit die Bestimmung der Anfangsenergie der Ionen an die Energie der stoßenden Elektronen angeschlossen. Beide Bestimmungsmethoden für C führen zu dem Wert 20 ± 1 , wenn in Gl. (1) U_c und kE in Volt eingesetzt werden. Mit Hilfe des Gegenfeldes ließ sich gleichfalls die Anfangsenergie im Intensitätsmaximum des Methyl-Satelliten messen, allerdings mit der größeren Fehlergrenze von $\pm 10\%$.

Für die Messung der Anfangsenergieverteilung ergibt sich bei der verwendeten Anordnung die Besonderheit der teilweisen Ausblendung der x -Komponente. Wäre die Ausblendung vollständig, so läge das Maximum einer diskreten Verteilung an der Stelle der diskreten Anfangsenergie, während der genaue Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensitätsverteilung und der wirklichen Energieverteilung kompliziert ist. Die Angaben über die Lage des Anfangsenergiemaximums der C_2 -Gruppe sind wegen der teilweisen Ausblendung mit einem größeren Fehler behaftet, während alle Messungen bei großer Anfangsenergie (z. B. C_1 -Gruppe, H_2^+ und H^+) genauer sind^{16a}. Abb. 3 und 4 zeigen Beispiele der gemessenen Verteilungskurven.

Die Genauigkeit der Absolutbestimmung der KE beeinflußt nicht das (für $KE \rightarrow 0$) extrapolierte Auftrittspotential.

¹⁶ k = BOLTZMANN-Konstante, T = absolute Temperatur des Gases bei der Ionisation.

^{16a} Die in der Tabelle angegebenen kE_{\max} -Werte stellen untere Grenzwerte für das Maximum der Verteilung dar. Allerdings wurde so stark ausgeblendet, daß sich bei der C_1 -Gruppe das Maximum der Verteilung bei weiterer Ausblendung nicht mehr verschob.

potential AP_0 (s. Abschnitt B), da es genügt, das gemessene Aufttrittspotential AP gegen das Quadrat der Ablenkspannung als Maß für die Anfangsenergie aufzutragen.

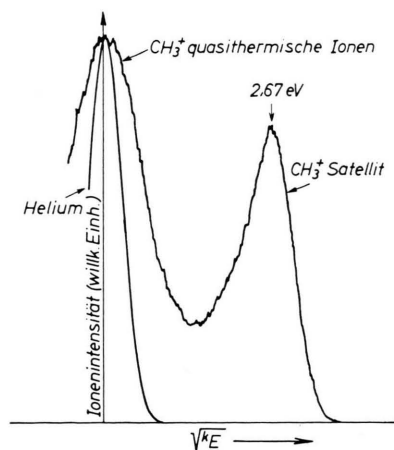


Abb. 3. Intensitätsverteilung von Helium- und CH_3^+ -Ionen aus Propan in Abhängigkeit von der Ablenkspannung ($\sim \sqrt{kE}$). Die Kurve CH_3^+ wurde bei einer möglichst vollständigen Ausblendung der x-Komponente der Anfangsgeschwindigkeit aufgenommen.

Die Aufttrittspotentiale wurden nach der Methode des verschwindenden Stromes bestimmt. Dies schien wegen des verschiedenen Schwellenverhaltens der Edelgas- und der Propanionen der einzig mögliche Weg zu sein. Helium und Neon dienten als Eichgase. Die Differenz der gemessenen Aufttrittspotentiale dieser beiden Gase stimmte dabei auf ca. $\pm 0,1$ eV mit der Differenz der spektroskopisch bestimmten Werte überein. Bei den KE-Ionen aus Propan wurden sowohl das Aufttrittspotential gemessen als auch Knicke in der Kurve bestimmt, soweit sie eindeutig und reproduzierbar waren. Die Genauigkeit der Bestimmung hing von der Intensität und vom Untergrund ab, der jedoch nur bei der thermischen Komponente einiger Bruchstücke, z. B. H^+

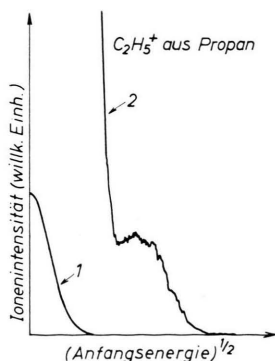


Abb. 4. Intensitätsverteilung von $C_2H_5^+$ aus Propan. Die Kurve 2 stellt Kurve 1 bei 1000-facher Verstärkung dar und zeigt den KE-Satelliten dieser Ionen.

und CH^+ , störend in Erscheinung trat. Im allgemeinen lag der Fehler in der Einzelbestimmung des Aufttrittspotentials bei verschiedenen Anfangsenergien zwischen ca. 0,3 und 1 eV, in günstigen Fällen (H^+ und CH_3^+) unterhalb und in ungünstigen Fällen (z. B. CH^+ -Ionen großer KE) oberhalb – bis 2 eV – dieser Grenzen (Abb. 5).

B. Ergebnisse und Diskussion

Die Meßergebnisse sind in Abb. 6 und Tab. 1 zusammengestellt und, soweit vorhanden, mit Messungen anderer Autoren verglichen. Ein Meßpunkt in Abb. 6 kennzeichnet das experimentell bestimmte Aufttrittspotential bei einer vorgegebenen Spannung am Ablenkkondensator, d. h. bei einem vorgegebenen Wert der kinetischen Energie des betrachteten Fragment-Ions. Die Steigungen der durch die Meßpunkte gezogenen Geraden wurden folgendermaßen bestimmt: Die gesamte bei der Dissoziation eines Molekül-Ions in zwei Bruchstücke B_1^+ und B_2 (Massen M_1 bzw. M_2) in kinetische Energie umgewandelte innere Energie sei ${}^uE = {}^kE_1 + {}^kE_2$, wenn die Anfangsenergie der Bruchstücke kE_1 bzw. kE_2 ist. uE wird Übergangsenergie genannt. Aus Gründen der Impulserhaltung gilt

$${}^uE = {}^kE_1 (1 + M_1/M_2). \quad (2)$$

Das Aufttrittspotential eines Prozesses, dessen Bruchstücke ohne Anfangsenergie entstehen, sei AP_0 .

Allgemein gilt also

$$AP = AP_0 + {}^uE. \quad (3)$$

Aus den Gln. (2) und (3) folgt

$${}^kE_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} (AP - AP_0), \quad (4)$$

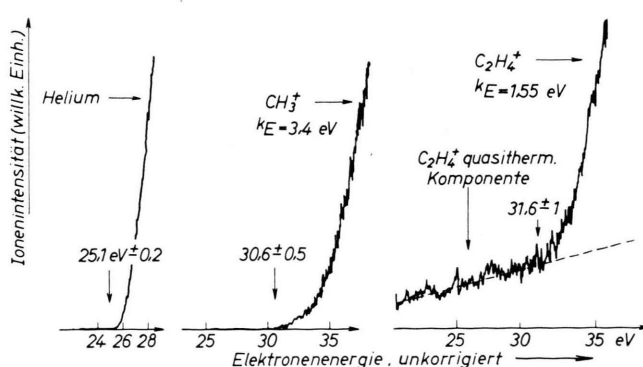


Abb. 5. Beispiele einiger Aufttrittspotential-Kurven von Ionen großer Anfangsenergie.

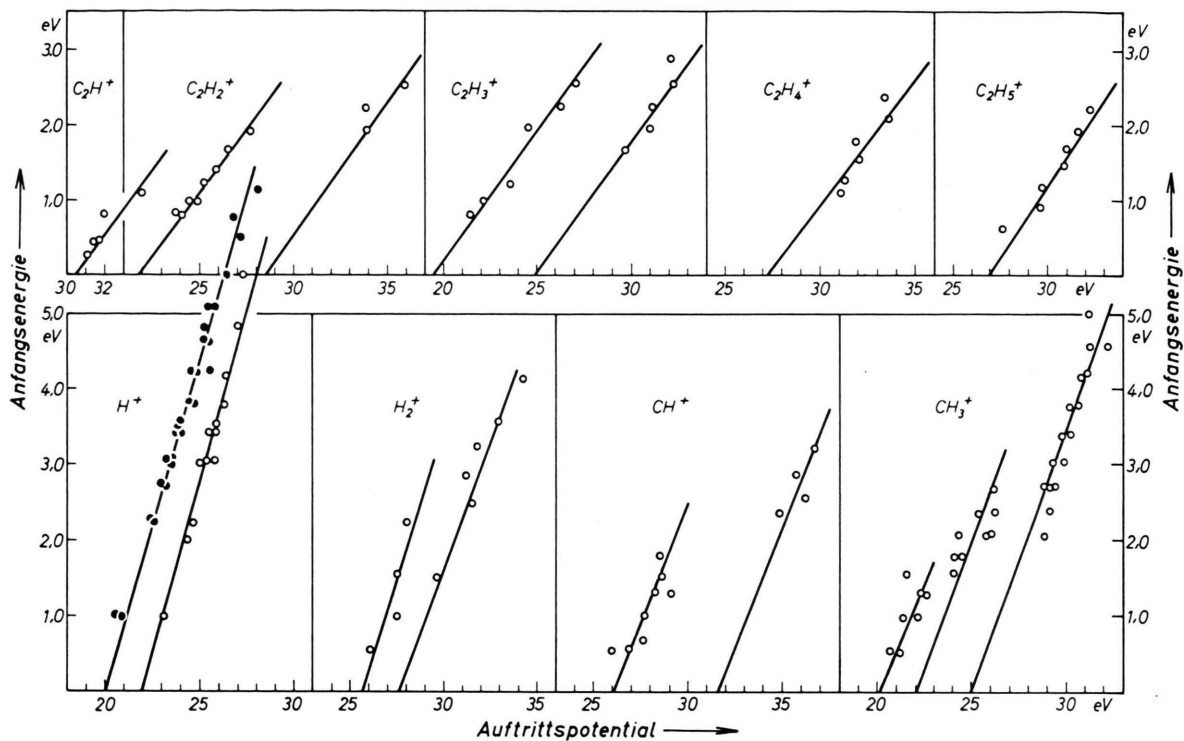


Abb. 6. Abhängigkeit der Auftrittspotentiale von der Anfangsenergie der Bruchstück-Ionen. Die Steigungen der durch die Meßwerte gezogenen Geraden sind aus den Dissoziationsprozessen errechnet. Die Schnittpunkte dieser Geraden mit der AP -Achse stellen die Werte AP_0 dar (s. Abschnitt B).

also ein linearer Zusammenhang zwischen der Anfangsenergie eines Teilchens und dem gemessenen Auftrittspotential AP . Bei einem Zerfall in zwei Bruchstücke ist die zum gemessenen Ion komplementäre Masse (M_2) bekannt und damit die Steigung der Geraden der Gl. (4). Aus der bekannten Steigung und den Meßdaten der Abb. 6 kann die Größe AP_0 durch Extrapolation bestimmt werden.

Bei einer gleichzeitigen oder sukzessiven Dissoziation in drei vergleichbar schwere Bruchstücke braucht der lineare Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie eines Fragments und dem zugehörigen Auftrittspotential nicht mehr erhalten zu bleiben, weil die kinetische Energie des gemessenen Ions kein eindeutiges Maß der Übergangsenergie darstellt. Ist der dritte Partner allerdings ein sehr leichtes Teilchen (H , H_2 , H^+ oder H_2^+) im Verhältnis zum untersuchten Ion, so wird die Anfangsenergie des schweren Teilchens durch das leichte

Fragment nicht wesentlich beeinflusst. Die Darstellung der gemessenen Anfangsenergie gegen das Auftrittspotential ergibt also wieder eine Gerade¹⁷.

Für die Ermittlung der Größen AP_0 wurde im Fall aller Ionen aus der C_2 - bzw. C_1 -Gruppe die Steigung $15/44$ bzw. $29/44$, d. h. die Abspaltung von CH_3^+ oder CH_3 bzw. $C_2H_5^+$ oder C_2H_5 aus dem Molekül-Ion zugrunde gelegt. Die Meßpunkte passen gut auf diese Geraden. Das bedeutet, daß Fragmentierungen in drei Bruchstücke mit je einem C-Atom keine wesentliche Rolle spielen. Die Ergebnisse der Messungen am H^+ und H_2^+ lassen sich ebenfalls durch Geraden darstellen, deren Steigungen etwas unter dem Wert 1 liegen. Das ist zu erwarten, weil diese Ionen nur schwere Bruchstücke der Propanfragmentierung als Komplementärteilchen haben können.

Die Tabelle enthält alle aus der Abb. 6 ermittelten AP_0 und die kinetischen Energien im Maximum der

¹⁷ Beim Dreierzerfall ($M_3 \ll M_1, M_2$) gilt näherungsweise $kE_1(1 + M_1/M_2) + kE_3 = AP - AP_0$.

Man erhält eine Gerade für 1.) $kE_3 = \text{const}$, 2.) $kE_3 \ll kE_1$,

3.) bei linearer Zunahme von kE_3 mit dem Auftrittspotential. Da umgekehrt die Messungen im Rahmen der Meßgenauigkeit einen linearen Zusammenhang liefern, muß einer dieser Fälle realisiert sein.

Ion	${}^kE_{\max}$ [eV]	AP_0 [Volt] gemessen	AP_0 [Volt] andere Autoren	AP_0 [Volt] errechnet	Wahrscheinlichster Prozeß
$C_2H_5^+$	TE 1,16 1,47 ⁶	12,15 ± 0,15 21 ± 2(a) 26,9 ± 0,5	12,2 ¹⁸ ; 12,0 ¹⁹ — —	12,1 22,1 26,4 (b) oder 27,4	$C_3H_5^+ \rightarrow C_2H_5^+ + CH_3$ $C_3H_5^{2+} \rightarrow C_2H_5^+ + CH_3^+$ (c) $C_3H_5^+ \rightarrow C_2H_5^+ + CH^+ + H_2$ (d) oder $\rightarrow C_2H_5^+ + CH_3^+ + H$
$C_2H_4^+$	TE 1,26 1,22 ⁶ 1,1 ⁸	11,35 ± 0,15 27,2 ± 0,5	11,7 ^{18,19}	11,36 26,5	$C_3H_5^+ \rightarrow C_2H_4^+ + CH_4$ $C_3H_5^{2+} \rightarrow C_2H_4^+ + H_2 + CH_3^+$
$C_2H_3^+$	TE 1,22 1,39 ⁶ 1,2 ⁸	14,5 ± 0,15 19,5 ± 0,3 25,0 ± 0,5 (f)	15,3 ¹⁸ 14,0 ¹⁹ — 27,3 ± 2,0 ⁸ (31,0 ± 2,0)	14,62 oder 14,6 19,0 24,5	$C_3H_5^+ \rightarrow C_2H_3^+ + H + CH_4$ oder $\rightarrow C_2H_3^+ + H_2 + CH_3$ $C_3H_5^+ \rightarrow C_2H_3^+ + 2H + CH_3$ $C_3H_5^{2+} \rightarrow C_2H_3^+ + H_2 + CH_3^+$ (e)
$C_2H_2^+$	TE 1,35 1,40 ⁶ 1,3 ⁸	14,1 ± 0,15 21,8 ± 1 28,5 ± 1	14,5 ^{18,19} — —	14,05 — 28,3	$C_3H_5^+ \rightarrow C_2H_2^+ + H_2 + CH_4$ aus einfach geladenem Molekül-Ion $C_3H_5^{2+} \rightarrow C_2H_2^+ + H_2 + H + CH_3^+$
C_2H^+	1,56 1,55 ⁶	30,4 ± 0,5	—	30,4	$C_3H_5^{2+} \rightarrow C_2H^+ + 2H_2 + CH_3^+$
CH_3^+	TE 2,67 2,50 ⁶ 2,4 ⁸ 2,0 ⁵ 2,2 ³ 2,65 ¹⁰	15,2 ± 1 20,2 ± 0,5 22,0 ± 0,5 25,0 ± 0,5 (f)	15,77 ⁴ 17,0 ²⁰ 18,5 ¹³ 15,9—17,4 ¹⁹ — — — 27,3 ± 2 (31,0) ⁸ 27—30 (30—33) ⁵ 28,5 ± 1 (32,4) ¹¹	15,15 — 22,1 24,5	$C_3H_5^+ \rightarrow CH_3^+ + H_2 + C_2H_3$ (g) — aus einfach geladenem Molekül-Ion $C_3H_5^{2+} \rightarrow C_2H_3^+ + CH_3^+$ (c) $C_3H_5^+ \rightarrow C_2H_3^+ + H_2 + CH_3^+$ (e)
CH^+	ca. 2,9 2,65 ⁶ 2,5 ⁸	26,0 ± 1 31,8 ± 1,5	— — —	26,4 (b) — —	$C_3H_5^{2+} \rightarrow C_2H^+ + H_2 + CH^+$ (d) aus doppelt geladenem Molekül-Ion möglich
H_2^+	TE 0,93 ⁶ 3,15 3,19 ⁶	16,4 ± 0,5 25,7 ± 0,5 27,6 ± 0,5	— — —	— — —	— aus doppelt geladenem Molekül-Ion möglich aus doppelt geladenem Molekül-Ion möglich
H^+	0,65 ⁶ 3,06 3,19 ⁶	20,0 ± 0,3 22,0 ± 0,5	— —	— —	aus einfach geladenem Molekül-Ion aus einfach geladenem Molekül-Ion

Tab. 1. Gemessene und gerechnete Aufttrittspotentiale AP_0 (für $KE \rightarrow 0$) und Anfangsenergien im Intensitätsmaximum der Verteilung (${}^kE_{\max}$). Die Ausgangssubstanz ist Propan. TE Thermische Energie. a) kleine Intensität, b) $\Delta H_f(CH^+) = 360$ kcal/Mol¹⁸, c) Komplementärreaktion, gemessen bei $C_2H_5^+$ und CH_3^+ , d) Komplementärreaktion, gemessen bei $C_2H_5^+$ und CH^+ , e) Komplementärreaktion, gemessen bei $C_3H_5^+$ und CH_3^+ , f) wenn es einen Prozeß gibt, der zum AP_0 -Wert um 27 eV führt, so müßte er in unseren Messungen als Knick in den Aufttrittspotential-Kurven in Erscheinung treten, was nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Die in der Tabelle aufgenommenen Werte anderer Autoren sind aus den von ihnen gemessenen AP (in Klammern) und den vom jeweiligen Verfasser angegebenen Werten der Anfangsenergie berechnet worden ($AP - \bar{u}E$). g) A. NIEHAUS, Physikal. Institut Freiburg, unveröffentlicht, $AP(C_2H_3^+)$ aus $C_2H_3 = 9,35$ eV.

¹⁸ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York 1957.

²⁰ D. P. STEVENSON u. J. A. HIPPLE, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2769 [1942].

¹⁹ E. PETTERSON u. E. LINDHOLM, Arkiv Fysik **24**, 49 [1963].

Häufigkeitsverteilung (${}^kE_{\max}$) als Meßergebnisse dieser Arbeit. Auffällig ist, daß für manche Ionen mehrere AP_0 -Werte angegeben sind, bei nur einem ${}^kE_{\max}$ -Wert. Das ist aber aus Abb. 7 verständlich. Da die Anfangsenergieverteilungen für Ionen großer kinetischer Energie verhältnismäßig breit sein können²⁻⁶, würden zwei Satelliten sehr leicht nur ein Maximum erzeugen²¹. Der experimentell bestimmte Wert ${}^kE_{\max}$ hängt in dem gezeichneten Fall von den zufälligen Intensitäten der Gruppen II und III ab, hat also keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Andererseits lassen sich bei den Anfangsenergien

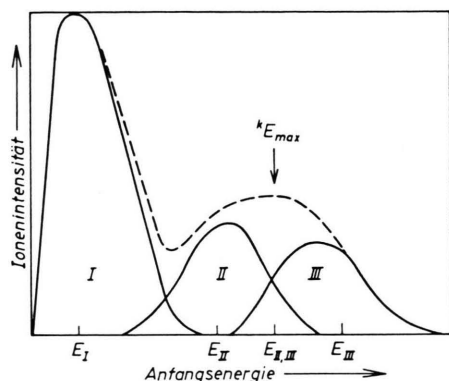


Abb. 7. Schematische Darstellung einer möglichen Anfangsenergieverteilung eines quasithermischen Ions (I) mit zwei Satelliten (II und III) großer Anfangsenergie. Die gestrichelte Kurve würde die gemessene Anfangsenergieverteilung angeben.

E_I , E_{II} , E_{III} ohne Störung durch eine andere Reaktion Auftrittspotentiale bestimmen, die einzelnen Prozessen zuzuordnen sind. An der Stelle $E_{II, III}$ z. B. würde man einen Knick in der AP -Kurve erwarten. Tatsächlich ist bei den Ionen H^+ und H_2^+ aus mehreren Kohlenwasserstoffen von TAUBERT⁶ eine Feinstruktur in der KE-Verteilung gefunden worden. Aus dieser Betrachtung wird verständlich, daß sich genaue Auftrittspotentiale nur bei genügend gutem Auflösungsvermögen bezüglich der kinetischen Energie der Ionen messen lassen.

Die in der Tabelle angegebenen Zerfallsreaktionen sind solche, deren errechnetes Auftrittspotential²² dem gemessenen recht nahe kommt. Andere mögliche Prozesse führen zu AP_0 -Werten, die außerhalb der Fehlergrenzen unserer AP -Messungen liegen. Ebenfalls wurden in die Tabelle einige Auftrittspotentiale

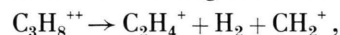
²¹ Ebenso könnte ein Satellit zur Verbreiterung einer quasithermischen Massenlinie beitragen (pseudothermische Verteilung), also bei Intensitätsmessungen nicht als Nebenmaximum in Erscheinung treten, wohl aber bei AP -Messungen mit einem eigenen Auftrittspotential.

von Ionen mit quasithermischer Energie und mögliche Reaktionsgleichungen aufgenommen.

Die Ergebnisse zeigen, daß Ionen großer Anfangsenergie im Gegensatz zu der üblichen Annahme sowohl aus einfach als auch zweifach geladenen Molekül-Ionen entstehen können. Der Zerfall doppelt geladener Propanionen führt zu zwei Ionen verschiedener Masse. Die extrapolierten Auftrittspotentiale dieser Ionen sind gleich. Drei solcher Prozesse wurden gefunden, nämlich:

1. $C_3H_8^{++} \rightarrow C_2H_5^+ + CH_3^+$,
2. $C_3H_8^{++} \rightarrow C_2H_5^+ + CH^+ + H_2$,
3. $C_3H_8^{++} \rightarrow C_2H_3^+ + H_2 + CH_3^+$.

Infolge des Anfangsenergiesatelliten von N^+ aus N_2 des Restgases im Spektrometer konnte das Ion CH_2^+ nicht untersucht werden. Dadurch entfällt eine zusätzliche Stütze für die Richtigkeit der Reaktion



denn das zu $C_2H_4^+$ komplementäre Ion aus diesem Prozeß ist CH_2^+ .

Weitere Prozesse, insbesondere solche mit großen AP_0 -Werten, könnten der Untersuchung entgangen sein, wenn diese sich in schlecht erkennbaren Knicken in den AP -Kurven widerspiegeln würden. Bei dem in dieser Arbeit angewendeten Meßverfahren können grundsätzlich nur die niederenergetischen (Elektronenstoßenergie) Prozesse erfaßt werden. Das ist deutlich aus Abb. 6 zu erkennen. Zu einem Anfangsenergiewert gehören höchstens zwei Auftrittspotentiale, wovon das zweite aus einem Knick ermittelt werden mußte. Mehr als ein Knick läßt sich aber schwer feststellen. Das ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb z. B. für den hochenergetischen zu CH_3^+ führenden Prozeß bei kleiner Anfangsenergie (s. Abb. 6) keine Meßwerte angegeben werden konnten. Jedenfalls braucht das Fehlen der Meßwerte im unteren Bereich der Geraden nicht zu bedeuten, daß sich die Anfangsenergieverteilung der aus diesem Prozeß resultierenden Ionen nur im Bereich von 2 bis 5 eV der kinetischen Energie erstrecken würde.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS für viele und nützliche Anregungen im Verlauf der Arbeit und für eine kritische Durchsicht des Manuskripts. Herrn Dr. R. TAUBERT danken wir für Diskussionen und die Mitteilung von Versuchsergebnissen vor deren Veröffentlichung.

²² Die dazu verwendeten Bildungswärmen wurden der Tabelle aus F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*, Academic Press Inc., New York 1957, entnommen.