

Feldionen-Massenspektren organischer Moleküle. II. Amine

H. D. BECKEY und G. WAGNER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn und Gaswärme-Institut e.V., Essen

(Z. Naturforsch. 20 a, 169—175 [1965]; eingegangen am 5. November 1964)

The field ion mass spectra of unbranched and branched amines with carbon numbers from C_2 to C_{10} are discussed. Both thin platinum wires and tips have been used for production of the ionizing high fields. Some general rules are derived from the mass spectra which are consistent with the theoretical model used for interpretation of field ion mass spectra. The results lead to an extension of the model to polar molecules, regarding the influence of orientation of the molecules on the field ion mass spectra.

Die erste Mitteilung¹ aus dieser Serie über feldionen-massenspektrometrische Untersuchungen organischer Moleküle berichtete von den n-Paraffinen C_1 bis C_9 . In der vorliegenden Arbeit werden die FI-Massenspektren geradkettiger und verzweigter Amine von C_2 bis C_{10} behandelt („Feldionen“- bzw. „Feldionisation“ wird durch FI und „Elektronenstoß“ durch ES abgekürzt).

Die FI-Massenspektren der Amine wurden sowohl bei relativ starkem Ionisierungsfeld² unter Verwendung von Platin-Anodenspitzen mit einem Krümmungsradius von einigen 1000 Å als auch bei relativ niedrigen Feldstärken unter Benutzung von Platin-Anodendrähten mit einem Durchmesser von 2,5 μ und einer Länge von einigen Millimetern aufgenommen (Tab. 1). Massenlinien, die offensichtlich auf Verunreinigungen zurückgehen, wurden nicht in die Tab. 1 aufgenommen, wie z. B. die Molekülionenlinien der Olefine von C_4 bis C_7 , die in den Spektren von n-Heptyl- bis n-Decylamin in relativen Intensitäten von wenigen Prozent erschienen. Die angewandten Feldstärken lagen zwischen $3 \cdot 10^8$

und $1 \cdot 10^8$ V/cm (Definition von „hohen“ und „niedrigen“ Feldstärken siehe¹). Die benutzten Massenspektrometer und FI-Quellen entsprachen im wesentlichen dem in der ersten Mitteilung beschriebenen Gerät.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt das FI-Massenspektrum von n-Hexylamin und Abb. 2 die Strichspektren von n-Hexylamin bis n-Octylamin, aufgenommen an Platin-Anodendrähten. Aus den Spektren können einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden.

1. Die $C_2H_5^+$ - und die $CH_2NH_2^+$ -Ionen sind die häufigsten Bruchstückionen in den FI-Massenspektren der n-Amine. Die $CH_2NH_2^+$ -Massenlinie ist wesentlich stärker in Richtung zu kleineren Massen verbreitert als die $C_2H_5^+$ -Linie.

Die Orientierung der Moleküle im starken elektrischen Feld nahe der FI-Quellenanode führt zu bevorzugter Abspaltung von Fragmentionen der Mas-

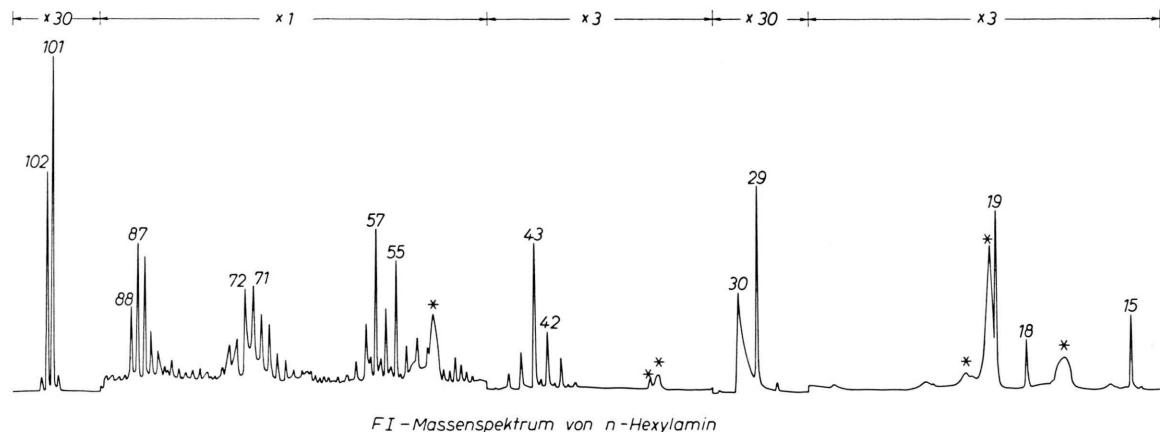


Abb. 1. FI-Massenspektrum des n-Hexylamins. Massenlinien, die metastabilen Prozessen entsprechen, sind durch Sterne gekennzeichnet.

¹ H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. 17 a, 1103 [1962].

² G. WAGNER, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1963.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Masse	n-Äthylamin		n-Propylamin		n-Butylamin		iso-Butylamin		sec. Butylamin		tert. Butylamin	
	Dr.	Sp.	Dr.	Sp.	Dr.	Sp.	Dr.	Sp.	Dr.	Sp.	Dr.	Sp.
75					2,2	2,4	2,0	3,1	4,9	2,9	1,6	3,1
74					51,2	57,3	46,7	66,6	100,0	100,0	44,0	69,8
73					100,0	100,0	100,0	100,0	50,8	30,0	100,0	100,0
72					1,1	1,4	2,5	7,9	3,3	2,5	1,3	1,2
61		1,6	1,9									
60		49,4	59,2			2,2						
59		100,0	100,0			2,9						
58		1,5	1,5		1,0	1,6	1,5	1,3	4,9	7,4	4,9	33,1
57		—			3,5	7,3	4,2	10,2	24,2	26,7	32,5	24,0
46	—	35,4										
45	—	100,0										
45	—	100,0										
44	—	1,3			1,0	1,1			100,0	45,9	1,8	
43	—	—	4,8	7,1	2,6	2,8	7,5	16,7	2,0	1,6		
42	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5	1,1		
30	—	1,3	8,5	5,4	9,9	7,6	21,0	41,5	2,3	1,8	—	1,1
29	—	4,1	4,9	4,6	4,0	3,9	2,0	1,9	8,2	7,2	—	—
28	—	—	1,2	1,1	1,3	1,4	1,0	2,6	1,6	1,6	—	—
15	—	—	—	—	1,2	2,3	—	—	—	—	—	—
	n-Pentylamin		n-Hexylamin		n-Heptylamin		n-Octylamin		n-Nonylamin		n-Decylamin	
	Dr.	Sp.	Dr.	Sp.	Dr.	Sp.	Dr.	Sp.	Dr.	Sp..	Dr.	Sp.
159											—	8,4
158											—	7,1
157											—	40,0
156											—	19,6
145											—	(2,9)
144											—	(1,3)
143											—	23,7
142											—	14,5
131							9,7	3,5				
130							100,0	53,0	—	(4,1)	—	2,2
129							33,7	26,2	—	(1,5)	—	1,7
128							12,5	9,6	—	(1,2)	—	9,7
117					8,3	6,1						
116					100,0	71,2						
115					44,0	38,2					—	1,1
114					9,0	9,3					—	9,9
103		4,8	7,5									
102		66,2	100,0									
101		100,0	86,5									
100		5,2	7,5				2,0	8,4				
89		5,1										
88	55,0	92,0										
87	100,0	100,0	1,4									
86	2,5	3,7	1,2	1,2	4,0	8,2						
85					4,0	—						
73			1,0	1,4								
72			1,0	1,7								
71	1,0	2,1	1,2	1,3	1,2	—						
61												
59												
58	2,4	4,3										
57	1,0	1,5	1,5	3,1	1,0	1,1			1,2	—	1,4	—
55			1,2	1,6	2,1	1,6						
44			2,2		1,0	2,7	—	1,0				
43	1,0	2,2	4,3	7,8	3,8	4,2	3,0	4,5	—	4,5	—	6,6
42	—	1,9	1,7	2,6	1,7	1,3	2,0	3,7	—	3,4	—	3,9
30	11,4	21,5	30,1	40,0	11,4	25,2	12,0	19,2	—	19,2	—	20,0
29	20,6	26,5	60,1	81,0	68,0	100,0	42,3	100,0	—	100,0	—	100,0
28	1,3	3,5	3,6	3,5	4,0	3,6	4,0	5,6	—	8,5	—	10,4
15	1,9	2,9	2,3	5,7	1,7	4,2	2,0	3,7	—	3,7	—	2,8

Tab. 1. FI-Massenspektren von Aminen, aufgenommen an Platindrähten (Dr.) und -Spitzen (Sp.). Die Intensität der intensivsten Massenlinien jeder Substanz ist auf 100 normiert. Massenlinien mit einer relativen Intensität von weniger als 1% sind nicht in die Tabelle eingetragen.

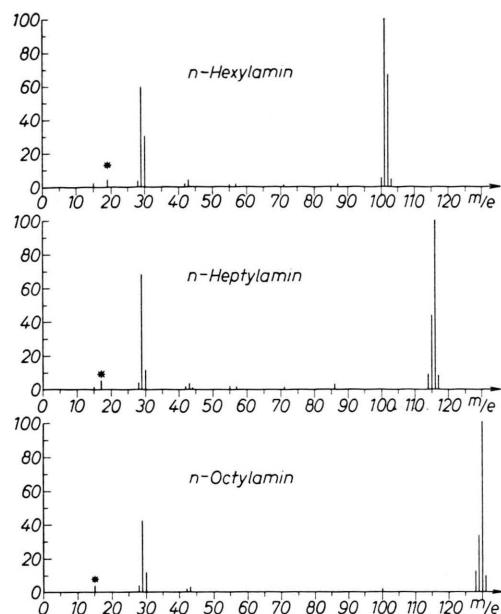


Abb. 2. FI-Strichmassenspektren von n-Aminen (Sterne kennzeichnen metastabile Prozesse).

sen 29 und 30. Die polare Molekülgruppe stellt sich nahezu parallel zu den elektrischen Feldlinien ein, mit dem negativen Pol in Richtung zur Anode. Eine um 180° entgegengesetzte Orientierung der polaren Gruppe würde eine Energie erfordern, die weit größer ist als die thermische Energie. Hingegen ist die unpolare Molekülkette (d. h. im betrachteten Falle der paraffinische Molekülrest) relativ frei im elektrischen Feld orientierbar. Seine Orientierung in gestreckter Form parallel den Feldlinien ist zwar wegen der Anisotropie der Polarisierbarkeit des Kohlenwasserstoffrestes energetisch etwas bevorzugt, dieser Effekt ist jedoch klein.

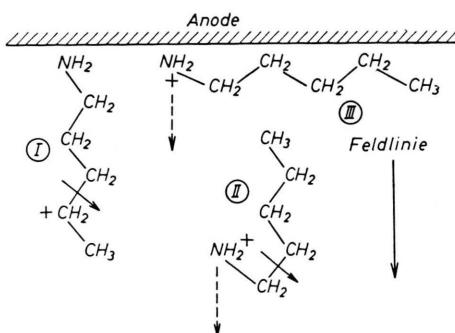


Abb. 3. Drei verschiedene Orientierungen von n-Pentylaminomolekülen unmittelbar nach Feldionisation in der Nähe der Feldanode. Anschließend erfolgt eine Umorientierung der Moleküle in Pos. II und III in Richtung der gestrichelten Pfeile.

Wenn das n-Aminmolekül entsprechend Abb. 3, Pos. I orientiert ist, dann wird die positive, nach der Feldionisation entstehende Ladung zum anodenfernen Ende des Moleküls hin verschoben. In einer früheren Untersuchung wurde bereits gezeigt, daß bei mittleren Feldstärken die positive Ladung an der β -Bindung stabilisiert wird³, so daß der Bruch dieser Bindung mit der größten Wahrscheinlichkeit erfolgt. Hierbei werden C_2H_5^+ -Ionen (Masse 29) gebildet.

Ist das Molekül entsprechend den Pos. II oder III oder anders unregelmäßig orientiert, dann wird die positive Ladung dadurch an orbital niedrigster Ioniisierungsenergie stabilisiert, daß eines der nicht bindenden Elektronen des Stickstoffatoms abgetrennt wird. Das elektrische Feld übt einen Zug auf die positiv geladenen NH_2 -Gruppe aus, und durch die in entgegengesetzter Richtung wirkenden Trägheitskräfte wird der unpolare Molekülrest parallel den Feldlinien entsprechend Pos. II orientiert. Unter diesen Verhältnissen ist die dem Hetero-Atom benachbarte C—C-Bindung die schwächste im Molekül, so daß die Abspaltung eines CH_2NH_2^+ -Radikalions der häufigste Prozeß wird.

Auffallend ist die starke Verbreiterung der Massenlinie 30 in Richtung zu kleineren Massen. Eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Linienverbreiterung war u. a. auch an der Massenlinie 29 der n-Paraffine beobachtet und interpretiert worden¹. Ursache der Linienverbreiterung ist der sehr rasche, feldinduzierte Zerfall der Molekülionen in unmittelbarer Nähe der felderzeugenden Anode. Da der Zerfall im Anschluß an die Feldionisation nach einem bestimmten Zeitgesetz und damit in verschiedenen Entfernung von der FI-Anode erfolgt, entstehen Fragmentionen derselben Masse an Orten unterschiedlichen Potentials. Infolge der Energieunschärfe der Fragmentionen wird die zugehörige Massenlinie verbreitert. Bei n-Paraffinen werden mit abnehmender Feldstärke die Fragment-Massenlinien scharfer. In dem Experiment, das das Massenspektrum der Abb. 1 lieferte, war die Feldstärke so gering, daß die Massenlinie 29 als scharf zu bezeichnen ist im Vergleich zur Massenlinie 30.

Stärkere Verbreiterung bestimmter Fragment-Massenlinien im Vergleich zu Paraffin-Fragmentlinien bei gleichen Feldstärken wird bei jenen organischen Substanzen beobachtet, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten. Ausgeprägt verbreitert

³ H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. 19 a, 71 [1964].

sind dabei stets die Massenlinien der das Heteroatom enthaltenden Fragmentionen. Dieser Effekt soll demnächst in allgemeinerer Form in einer Veröffentlichung gemeinsam mit KNÖPPEL⁴ diskutiert werden.

Es möge hier nur darauf hingewiesen werden, daß die Potentialkurve für eine dem Heteroatom benachbarte C – C-Bindung durch den Ionisationsprozeß stark verändert wird. Der Gleichgewichtsabstand wird vergrößert, die Dissoziationsenergie verringert. Dies ist auf die Resonanzstabilisierung des CH_2NH_2^+ -Radikalions zurückzuführen. Infolge dieser Verschiebung der Potentialkurven wird durch den Ionisierungsprozeß im Molekülion entsprechend dem FRANCK–CONDON-Prinzip relativ viel Schwingungsenergie auf das Molekülion übertragen. Bei günstiger Orientierung (Abb. 3, Pos. II) kann das Molekülion innerhalb einer oder weniger Schwingungsperioden felddissoziieren, während bei einer für Felddissoziation ungünstigen Orientierung (Abb. 3, Pos. III) die Abspaltung des CH_2NH_2^+ -Fragmentions erst nach einer Umorientierung des Moleküls zu Pos. II erfolgen kann. Da die Umorientierungszeit von der Größenordnung einer Rotationsperiode, d. h. etwa 10^{-12} sec, sein dürfte, wird die verzögerte Felddissoziation und damit die starke Verbreiterung der Massenlinie 30 verständlich. Daneben können weitere Effekte für die Linienverbreiterung maßgebend sein, so z. B. die Fluktuation der positiven Ladung vom Elektronenorbital niedrigster Energie im hohen elektrischen Feld zu dem im niedrigeren Feld stabilsten Orbital während der Fortbewegung des Ions von der felderzeugenden Anode.

Aus FI-Massenspektren ergibt sich eine Halbwertszeit für die Bildung der CH_2NH_2^+ -Fragmentionen von etwa 10^{-12} bis 10^{-11} sec. Diese Zeiten können aus der Form der Fragment-Massenlinien und der Lage ihrer Maxima relativ zur Lage der Molekül-Massenlinie abgeleitet werden, wobei früher angegebene Gleichungen⁵ (modifiziert um die jeweilige Anoden-Geometrie⁴) benutzt werden.

2. Das Häufigkeitsverhältnis von C_2H_5^+ - zu CH_2NH_2^+ -Fragmentionen nimmt vom n-Propylamin zum n-Heptylamin zu.

Im FI-Massenspektrum des n-Propylamin haben C_2H_5^+ -Ionen nur die halbe Häufigkeit der CH_2NH_2^+ -Ionen, während sie im Spektrum des n-Heptylamins sechsfach häufiger als CH_2NH_2^+ -Ionen erscheinen.

Die hier sowie in Abb. 2 und Tab. 1 erscheinenden Häufigkeitsangaben beziehen sich auf Massenlinienmaxima. Da die CH_2NH_2^+ -Massenlinie erheblich stärker verbreitert ist als die übrigen Massenlinien, muß über ihre Fläche integriert werden, wenn Gesamthäufigkeiten verschiedener Ionenarten verglichen werden sollen. In diesem Falle müßten die angegebenen relativen Werte für die Häufigkeit der CH_2NH_2^+ -Ionen mit einem Faktor nahe 4 multipliziert werden. Des weiteren sei darauf hingewiesen, daß die relativen Ionen-Häufigkeiten stark von der Feldstärke abhängen und hier stets Mittelwerte einer größeren Zahl von Messungen wiedergegeben werden, die mit Anodenspitzen oder Anodenröhren erhalten wurden.

Die Verschiebung der Fragmentionenhäufigkeit läßt sich ebenfalls aus den verschiedenen Orientierungen der Molekülionen (Abb. 3) deuten. Ist das Molekülion entsprechend Pos. II orientiert, so wird die positive Ladung immer an der C – N-Bindung stabilisiert, unabhängig von der Länge des Kohlenwasserstoffrestes. Dann wird die Dissoziationswahrscheinlichkeit für die der C – N-Bindung benachbarte C – C-Bindung nahezu unabhängig von der Länge des Kohlenwasserstoffrestes. Dies steht in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis, daß die relative Intensität der Massenlinie 30 der n-Amine vom n-Propylamin bis zum n-Octyl-Amin bei Verwendung von Anodendrähten (linke Spalten der Tab. 1) in grober Näherung konstant bleibt (eine Ausnahme bildet aus noch nicht geklärtem Grunde das n-Hexylamin mit stark erhöhter CH_2NH_2^+ -Ionenhäufigkeit).

Anders liegen die Verhältnisse für jene Molekülionen, die entsprechend Pos. I orientiert sind. Der Tendenz einer Verschiebung der positiven Ladung zum anodenfernen Molekülende wirkt hier die niedrige Ionisierungsenergie des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom entgegen. Der Einfluß des Stickstoffatoms auf die Ladungsverteilung wird um so kleiner und die durch Ladungsverschiebung zum anodenfernen Molekülende gewonnene Energie³ $- e F \Delta x$ um so größer, je länger das Molekül ist. Die positive Ladung wird in zunehmendem Maße in der β -Bindung konzentriert, woraus mit wachsender Kettenlänge des n-Amins eine erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit dieser Bindung resultiert.

Qualitativ wurde festgestellt, daß in den FI-Massenspektren mit zunehmender Feldstärke die C_2H_5^+ -Häufigkeit schneller als die CH_2NH_2^+ -Häufig-

⁴ H. D. BECKEY u. H. KNÖPPEL, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

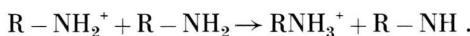
⁵ H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. **16 a**, 505 [1961].

keit wächst. Auch dies ist auf die soeben diskutierten Effekte der Ladungsverteilung zurückzuführen. Quantitativ wurde die Feldstärkeabhängigkeit der Amin-FI-Massenspektren jedoch noch nicht untersucht.

3. Die Bildung von Hydrid-Molekülionen nimmt mit wachsender Kettenlänge der n-Amine zu.

Die Häufigkeit der Hydridionen, deren Masse um eine Einheit höher als die der Molekülionen liegt, ist bereits beim Äthylamin beträchtlich größer, als es dem Anteil der ^{13}C -Isotope des Molekülions entspräche. Das auf Grund dieses Isotopenanteiles zu erwartende Intensitätsverhältnis J_{M+1}/J_M sollte beim Äthylamin 0,022 betragen, während 0,35 gemessen wurde. Im FI-Massenspektrum des n-Octylamins hat die Hydridionen-Massenlinie die dreifache Intensität der Molekülionen-Massenlinie.

Die Hydridionenbildung wird auf eine Ionen-Molekülreaktion in einer Adsorptionsschicht auf der Oberfläche der FI-Quellenanode zurückgeführt:



Mit steigender Kettenlänge der n-Amine wird deren Dampfdruck (im feldfreien Zustand) kleiner und ihre Polarisierbarkeit größer. Beide Effekte führen in gleichem Sinne zu einer verstärkten Feldkondensation der höheren Amine unter Aufbau multimolekularer Schichten, die eine Hydridbildung durch Ionen-Molekülreaktionen begünstigen.

Fragmentionen, die durch Felddissoziation von Hydrid-Molekülionen entstanden sein könnten, werden in den FI-Massenspektren nur in vergleichsweise sehr geringem Anteil gefunden. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die R-C-Bindung im $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ -Ion weniger als im $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+$ -Ion durch die Wirkung von Doppelbindungsanteilen in der C-N-Bindung geschwächt wird.

4. Die Wahrscheinlichkeit einer Felddissoziation der C-N-Bindung, die zur Bildung eines NH_2^+ -Ions führen würde, ist sehr gering.

Die Stabilität der C-N-Bindung ist auf ihren partiellen Doppelbindungscharakter nach Feldionisation zurückzuführen.

Die Abspaltung eines CH_3^+ -Ions ist um mindestens zwei Größenordnungen wahrscheinlicher. Fragmentionen der Masse 15 (CH_3^+) werden in den Spektren mit etwa 5% der Häufigkeit der Masse 29 (C_2H_5^+) nachgewiesen. Die Intensität der Ionenströme der Masse 16 beträgt im allgemeinen 1,5 bis 2% des Ionenstromes der Masse 15. Ein großer Teil dieses Ionenstromes besteht aus $^{13}\text{CH}_3^+$ -Ionen, die ent-

sprechend den natürlich gegebenen Isotopenverhältnissen mit 1,13% des $^{12}\text{CH}_3^+$ -Ionenstromes (Masse 15) zu erwarten sind. Der über diesen Prozentsatz hinausgehende Teil der Ionenströme auf Masse 16 könnte von NH_2^+ -Ionen stammen.

5. Der häufigste metastabile Zerfallsprozeß besteht aus Abspaltung eines $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2^+$ -Ions vom Molekülion der n-Amine mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen.

Die maximale relative Häufigkeit dieser durch metastablen Zerfall entstandenen Fragmentionen erreicht 6,2% bei n-Heptylamin (Fragmentmasse $m = 44$, scheinbare Masse $m^* = m^2/M = 16,83$). Sie liegt somit um zwei Größenordnungen höher als die relative Häufigkeit der nach ES-Ionisation durch metastablen Zerfall gebildeten Ionen. In dem von den Autoren untersuchten ES-Massenspektrum des n-Heptylamins ist das $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2^+$ -Ion ebenfalls das intensivste metastabile Fragment, seine relative Häufigkeit beträgt jedoch nur 0,06%. Die Häufigkeitsangaben beziehen sich auf die Maxima der Massenlinien. Sie müssen bei Integration über die Peakfläche mit einem Faktor nahe 4 multipliziert werden. Die ES-Massenspektren aliphatischer Amine wurden von COLLIN⁶ systematisch untersucht. Die Intensitäten der durch metastablen Zerfall aus mono-Aminen entstandenen Ionen wurden in COLLINS Arbeit nicht im einzelnen angegeben, sondern nur als relativ klein bezeichnet.

Die stark erhöhte Häufigkeit der durch metastablen Zerfall entstandenen Fragmentionen in den FI-Massenspektren im Vergleich zu ES-Massenspektren, die auch bei Paraffinen, Olefinen und Alkoholen beobachtet wurde, ist auf zwei Ursachen zurückzuführen:

1. Bei Stoß mit 70 eV-Elektronen wird auf Molekülionen ein Spektrum verschiedener Energien von wenigen Zehntel bis zu einigen eV übertragen. Jene Energien, die für Einleitung metastabiler Zerfallsprozesse maßgebend sind, stellen nur einen kleinen Ausschnitt aus diesem Energiespektrum dar. Es handelt sich um relativ kleine Anregungsenergien, die zu Zerfallsprozessen mit Halbwertszeiten von etwa 10^{-6} bis 10^{-5} sec führen. Entsprechend der Begrenztheit dieses Ausschnittes aus dem Energiespektrum nimmt nur ein kleiner Teil der Molekülionen Energien jener Größe auf, die zu einem metastabilen Zerfallsprozeß führen.

⁶ J. COLLIN, Bull. Soc. Roy. Sci., Liège **11**, 446 [1952].

<i>m</i>	<i>m</i> ₁	<i>m</i> ₂ ⁺	%	<i>m</i>	<i>m</i> ₁	<i>m</i> ₂ ⁺	%
n-Propylamin							
3,82	44	15	0,002	25,33	30	43	0,03
4,39	43	16	0,060	46,08	15	58	1,80
4,89	42	17	0,016				
14,25	30	29	0,060				
15,25	29	30	0,087				
sec. Butylamin							
25,33	30	43	0,70	17,61	70	45	0,50
26,52	29	44	0,25	19,22	68	47	0,55
				62,83	30	85	0,00
				64,31	29	86	0,25
n-Hexylamin							
8,32	72	29	0,08				
8,91	71	30	0,84				
16,64	60	41	0,90				
19,17	57	44	4,40				
20,05	56	45	0,70				
34,47	42	59	0,42				
35,64	41	60	0,30				
49,91	30	71	0,58				
51,32	29	72	0,92				
n-Butylamin							
12,31	43	30	1,38	15,02	85	44	2,00
13,16	42	31	1,10	15,70	84	45	0,35
25,33	30	43	0,00	40,19	57	72	0,20
				75,97	30	99	0,00
26,52	29	44	0,00	77,52	29	100	0,20

Tab. 2. Metastabile Zerfallsprodukte von Aminen. Es bedeuten: *m* scheinbare Masse des metastabilen Ions, $m = m_2^{(+)2}/M$, m_1 Masse des neutralen Bruchstücks, $m_2^{(+)}$ Masse des geladenen Bruchstücks, $M = m_1 + m_2^{(+)}$ Gesamtmasse des Moleküls.

Relative Häufigkeit in % des intensivsten Ions.

Bei Feldionisierung hingegen wird durch FRANCK-CONDON-Übergänge zum niedrigsten Elektronenzustand des Ions nur wenig Schwingungsenergie (größenordnungsmäßig zehntel Elektronenvolt) übertragen. Da dieser Energiebetrag charakteristisch für metastabile Prozesse niedrigster Aktivierungsenergie ist, sind bei Feldionisation diese Prozesse wesentlich häufiger als bei Elektronenstoßionisation. Elektronenanregungsenergien von der Größe einiger Elektronenvolt werden bei Feldionisierung nicht auf Molekülionen übertragen.

2. Unter Verwendung eines FI-Massenspektrometers wird der Bereich meßbarer Zerfallszeiten metastabiler Prozesse wesentlich erweitert. Ursache hierfür ist, daß die an einer Anode feldionisierten Moleküle bereits in einer Entfernung von wenigen 1000 Å vor der Anode nahezu ihre volle kinetische Energie erhalten, die üblicherweise von der Größenordnung 10 kV ist. So liegt günstigstenfalls die untere Grenze meßbarer Zerfallszeiten bei einigen 10^{-9} sec. Bei den hier beschriebenen Messungen wurden allerdings die Ionen nachträglich auf etwa 40% ihrer ursprünglichen kinetischen Energie gebremst, woraus sich eine Erhöhung der unteren Grenze meßbarer Zerfallszeiten auf etwa 10^{-7} sec

ergibt. Damit werden unter Anwendung der Feldionisationsmethode zusätzlich metastabile Zerfallsprozesse meßbar, die um eine Zehnerpotenz schneller ablaufen als die mit einem ES-Massenspektrometer üblicher Bauart nachweisbaren. Dies führt zu einer weiteren Zunahme der in FI-Massenspektren erscheinenden „metastabilen“ Ionenströme. Eine Verteilung von Zerfallszeiten metastabiler Prozesse setzt einen gewissen Spielraum von Anregungsenergien voraus, der jedoch relativ klein sein kann. Diese Voraussetzung ist bei den hier vorliegenden Verhältnissen erfüllt, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll⁴.

Beim metastabilen Zerfall von n-Aminen kleinerer Kohlenstoffzahl ist die Bildung von CH_2NH_2^+ -Ionen bevorzugt. Diese erscheinen jedoch mit geringerer relativer Intensität als die bei metastabilem Zerfall höherer n-Amine bevorzugt entstehenden $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2^+$ -Ionen. In Tab. 2 sind die in den FI-Massenspektren erkennbaren metastabilen Zerfallsprozesse der Amine vom n-Propylamin bis zum n-Decylamin wiedergegeben.

Bemerkenswert ist, daß keine Ionen gefunden wurden, die beim metastabilen Zerfall von Hydrid-Molekülionen entstanden sein könnten. Dieser Befund ist analog der Beobachtung sehr kleiner Felddissoziationswahrscheinlichkeiten für Hydrid-Molekülionen, und die Ursache dürfte die oben bereits diskutierte sein (siehe Punkt 3).

6. Maximal einige Prozent der Molekülionen und einiger häufiger Fragmentionen sind doppelt ionisiert.

In den ES-Massenspektren der Amine ist der Anteil doppeltgeladener Ionen offensichtlich geringer. COLLIN⁶ erwähnt keine doppelt ionisierten Amine; in den API-Mass Spectral Data⁷ werden einige doppelt ionisierte Fragmente des n-Butylamin angegeben, die den Massen M-4, M-6, M-8, M-28 und M-32 entsprechen. Die Intensität des im ES-Spektrum mit der größten Häufigkeit erscheinenden doppelt geladenen Ions ($\text{M}-6$)⁺⁺ beträgt nur 0,1% des häufigsten einfach geladenen Ions. Alle übrigen doppelt geladenen Ionen erscheinen mit erheblich geringerer Intensität. Von den Autoren wurde das ES-Massenspektrum des n-Heptylamin aufgenommen. Hier beträgt die Summe aller doppelt geladenen Ionen etwa 0,02% der Summe aller einfach geladenen Ionen. Die häufigsten doppelt geladenen Ionen erscheinen auf den Massen 39,5, 40,5 und 41,5 mit relativer Intensität von je 0,012% der intensivsten Massenlinie.

⁷ American Petroleum Institute, Res. Proj. 44.

In den FI-Massenspektren steigt der relative Anteil doppelt geladener Ionen mit dem Molekulargewicht der Amine. Für das n-Decylamin beträgt die Intensitätssumme aller doppelt geladenen, auf halben Massenzahlen erscheinenden Ionen etwa 1,4% der Summe aller einfach geladenen Ionen (die entsprechenden Zahlen lauten: 0,4%, 0,8%, 0,9% und 1,3% für n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl- und n-Nonylamin). Der Gesamtanteil doppelt geladener Ionen dürfte mindestens um den Faktor zwei größer sein, weil neben den auf halben Massen erscheinenden auch auf ganzen Massen erscheinende doppelt geladene Ionen hinzugerechnet werden müssen. Zwischen letzteren und einfach geladenen Fragmentionen gleicher Massenzahl kann gegenwärtig nicht generell Unterschieden werden. Hierzu wäre entweder ein hochauflösendes Massenspektrometer erforderlich [z. B. Unterscheidung zwischen $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ und $\text{C}_5\text{H}_{12}^{++}$ bei der Massenlinie $m/e = 36$], oder es müßten Isotopensubstitutionen an den Substanzen vorgenommen werden. Für einen Teil der Ionen ganzer Massenzahl kann man jedoch mit Sicherheit sagen, daß sie doppelt ionisiert sind. Dissoziationsprozesse, die direkt Fragmentionen dieser Massenzahlen liefern könnten, sind nicht möglich und Rearrangement-Prozesse sind bei Feldionisation sehr selten.

So zeigt das Feldionen-Massenspektrum des n-Heptylamin Ionen der Massenzahlen 35, 36, 48, 49, 50 und einige weitere, weniger häufige Ionen, die auf Grund der Struktur des Mutterions nicht auf direkte Dissoziationsprozesse zurückgeführt werden können. In Tab. 3 sind diese sowie die auf halben Massenzahlen erscheinenden doppelt geladenen Ionen des n-Heptylamin aufgeführt.

In den FI-Massenspektren der Paraffine wurden doppelt geladene Ionen bisher nicht beobachtet. Ihre Intensität muß dort um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als bei den Aminen sein. Dagegen

wurden sie in den FI-Massenspektren von Molekülen mit π -Elektronensystem gefunden. Bei aromatischen Verbindungen beträgt die relative Intensität doppelt geladener Molekülionen größtenteils 1%. In diesem Falle ist die Bildung doppelt geladener Ionen vermutlich auf die größere Elektronenbeweglichkeit in konjugierten π -Elektronensystemen zurückzuführen.

7. Die relative Häufigkeit der Fragmentionen ist bei verzweigten Aminen größer als bei n-Aminen.

Als Beispiel werden die isomeren Butylamine diskutiert. Der Anteil sämtlicher Fragmentionen am Gesamtionenstrom beträgt beim n-Butylamin 14%, während er beim iso-Butylamin und beim tertiären Butylamin jeweils nahe 28% liegt. Diesen Angaben liegen Messungen mit Drahtanoden (bei niedrigen Feldstärken) zugrunde.

Auch bei sekundären Aminen kann die relative Fragmentionenintensität u. U. stark erhöht sein. Besonders groß ist sie beim sec-Butylamin, bei dem der Bruch der zentralen C – C-Bindung durch zwei Einflüsse besonders begünstigt ist: Erstens ist generell die Neigung zum Bruch einer dem Heteroatom benachbarten C – C-Bindung groß, wie unter Punkt 1 beschrieben, und zweitens erfolgt die Dissoziation einer C – C-Bindung an einem höher verzweigten Kohlenstoffatom leichter als an einem unverzweigten gebundenen. Für das sec-Butylamin beträgt bei gleichen Feldstärkeverhältnissen die relative Gesamtfragmentionen-Intensität etwa 46%. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, unterscheiden sich die FI-Massenspektren der isomeren Butylamine hinreichend für eine auf diese Spektren gegründete Identifizierung. Dies ist auch der Fall für andere iso-Amine wie iso-Propylamin oder iso-Amylamin. Deren FI-Massenspektren wurden untersucht, sollen jedoch hier nicht im einzelnen behandelt werden.

Die relative Häufigkeit der Molekülionen von n-Aminen ist in FI-Massenspektren wesentlich größer als in den ES-Massenspektren. Zum Beispiel beträgt sie beim n-Heptylamin etwa 50,0% bei Feldionisation, aber nur 0,5% nach Ionisation durch Elektronenstoß. Hierbei ist die Summe der auf den Massen M und $M + 1$ erscheinenden Ionenströme berücksichtigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch die Gesetzmäßigkeiten, die aus FI-Massenspektren der Amine herzuleiten waren, die zur FI-Massenspektrometrie bisher entwickelten allgemeinen Modellvorstellungen bestätigt und z. Tl. erweitert wurden.

Tab. 3. Doppelt geladene Ionen des n-Heptylamins. (Die auf halben Massenzahlen erscheinenden Ionen sind mit Sicherheit, die übrigen wahrscheinlich doppelt ionisiert.) Intensität in % relativ zur intensivsten Massenlinie.

M/e	%	M/e	%
34	0,08	48	0,11
34,5	0,17	48,5	0,28
35	1,02	49	0,64
35,5	0,08	49,5	0,50
36	0,05	50	0,08
36,5	0,05	55,5	0,20
40,5	0,06	56,5	0,35
41,5	0,08	57,5	0,38