

# Der Ionisierungsaufwand $W$ organischer Moleküle und seine Abhängigkeit von der Molekülstruktur

P. ADLER und H.-K. BOTHE

Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig (Direktor: Prof. Dr. C. F. WEISS)

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1700—1707 [1965]; eingegangen am 11. August 1965)

Mit Hilfe einer beheizten Ionisationskammer wurde der Ionisierungsaufwand  $W$  von 78 aliphatischen Verbindungen sowie  $O_2$ ,  $CO_2$  und Wasser für die  $\beta$ -Strahlung von Ni-63 relativ zu Luft ( $W=33,8$  eV) bestimmt.

Es zeigte sich, daß für homologe Reihen  $W$  proportional dem niedrigsten Ionisierungspotential  $I_0$  ist.

Eine Abschätzung ergibt, daß vor allem die zur Anregung der Moleküle verbrauchte Energie von der Art der Substituenten abhängt, während die für die Ionisation verbrauchte Energie unabhängig von der Molekülstruktur einen Wert um  $1,2 \cdot I_0$  hat.

Die Ionisation eines Gases durch  $\beta$ -Strahlung läßt sich durch den Ionisierungsaufwand  $W$  charakterisieren, welcher angibt, wieviel Energie im Mittel von der Strahlung auf die Moleküle des Gases übertragen werden muß, damit es zur Bildung eines Ionenpaars kommt. Diese Energie ist etwa 2- bis 3-mal größer als die eigentliche Ionisierungsenergie des betreffenden Moleküls, da in ihr u. a. auch die Energiebeträge enthalten sind, die lediglich zur Anregung der Moleküle führen.

Wie Messungen von verschiedenen Autoren übereinstimmend ergaben, ist der Wert von  $W$  weitgehend unabhängig von der Energie der ionisierenden  $\beta$ -Strahlung, so daß es möglich ist, eine eindeutige Beziehung zwischen der absorbierten Strahlungsenergie und dem durch diese Energie in einem Gas erzeugten und einfach meßbaren Ionisationsstrom herzustellen. In Anbetracht der Bedeutung des  $W$ -Wertes von Luft für die Dosimetrie wurde dieser sowie diejenigen der einzelnen Komponenten der Luft einschließlich der Edelgase von zahlreichen Autoren mit großer Sorgfalt bestimmt; dagegen liegen für andere Gase oder Dämpfe so wenige Werte vor, daß sich aus ihnen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Ionisierungsaufwand und der Struktur bzw. anderen spezifischen Eigenschaften der Moleküle ablesen läßt.

Eine von BETHE<sup>1</sup> entwickelte Theorie führt zwar den Ionisierungsaufwand auf die Struktur der Elektronenhülle der Atome zurück, jedoch ist eine exakte

Berechnung von  $W$  nicht möglich, da einige Parameter, wie z. B. das Verhältnis der Gesamtionisation zur Primärionisation, nur ungenau abgeschätzt werden können. Im Gegensatz zu FANO<sup>2</sup>, der keine Beziehung zwischen Ionisierungsaufwand  $W$  und Ionisierungsenergie  $I_0$  feststellen konnte, lassen nach KOLOS<sup>3</sup> neuere Messungen an einer Reihe von Gasen eine Beziehung zwischen  $W$  und  $I_0$  erkennen.

PLATZMAN<sup>4</sup> gibt eine Deutung für die beträchtlichen Unterschiede zwischen den Werten  $W/I_0$  der Edelgase und denen der Molekülgase; in welcher Weise sich die Unterschiede zwischen den Werten  $W/I_0$  der Molekülgase auf die unterschiedliche Molekülstruktur zurückführen lassen, konnte jedoch auf Grund der geringen Zahl der Substanzen, für welche bisher der Wert  $W$  gemessen wurde, nicht geklärt werden.

Voraussetzung für eine Klärung des Zusammenhangs zwischen dem Ionisierungsaufwand  $W$ , der Ionisierungsenergie  $I_0$  und anderen spezifischen Eigenschaften der Moleküle war die möglichst genaue Bestimmung des  $W$ -Wertes solcher Verbindungen, deren Ionisierungsenergie bekannt ist. Dabei erschien es uns zweckmäßig, die Messungen und Untersuchungen vor allem an einfachen organischen Verbindungen durchzuführen, da sich bei diesen durch Substitution die Moleküleigenschaften in recht übersichtlicher Weise variieren lassen. Über die Ergebnisse dieser Messungen und ihre Auswertung soll im folgenden berichtet werden.

<sup>1</sup> H. BETHE, Ann. Phys. Leipzig **5**, 325 [1930].

<sup>2</sup> U. FANO, Phys. Rev. **70**, 44 [1946].

<sup>3</sup> W. KOLOS, Polish Academy of Science, Institute of Nuclear Research, Report No. 171, 1960.

<sup>4</sup> R. L. PLATZMAN, Int. J. Appl. Rad. Isotopes **10**, 116 [1961].



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.

## Die Bestimmung des *W*-Wertes organischer Dämpfe relativ zu Luft

Um die Bestimmung des *W*-Wertes auch auf höher-siedende aliphatische Verbindungen ausdehnen zu können, wurde eine beheizbare Ionisationskammer geschaffen, deren Aufbau aus Abb. 1 zu ersehen ist. Sie gestattet die Messung der Ionisation von Dämpfen mit Siedepunkten bis zu 180 °C bei Normaldruck durch  $\beta$ -Strahlung. Der dazu benutzte  $\beta$ -Strahler Ni-63 wurde elektrolytisch auf die zylinderförmige Mittelelektrode der Ionisationskammer, die gleichzeitig als Sammellektrode der positiven Molekülionen dient, aufgetragen.

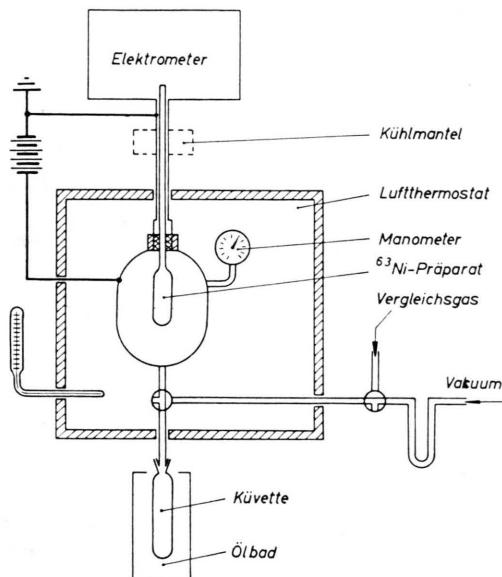


Abb. 1. Ionisationskammer zur Bestimmung des relativen *W*-Wertes organischer Dämpfe. — Vor dem Evakuieren der Kammer wird die Substanz in die Küvette unten an der Kammer gefüllt und ausgefroren. Nach dem Evakuieren wird die Küvette erwärmt und die Substanz in die auf ca. 150 °C temperierte Ionisationskammer verdampft. Die Innenelektrode ist auf ihrem verdickten Teil mit einer dünnen Schicht aus Ni-63 (maximale Reichweite der  $\beta$ -Strahlung in Luft bei 760 Torr ca. 5 cm) überzogen.

Zur Messung wurde die Ionisationskammer zunächst evakuiert und dann mit dem zu untersuchenden Gas bzw. Dampf bis zu einem Druck gefüllt, bei welchem die von Ni-63 emittierten Primärelektronen sowie die durch diese ausgelöste Sekundärstrahlung gerade völlig im Gasvolumen der Kammer absorbiert werden bzw. die Abhängigkeit des durch die  $\beta$ -Strahlung erzeugten Ionisationsstromes vom Druck in der Kammer ein Maximum zeigt. Bei allen Messungen wurde zur Vermeidung unübersichtlicher Rekombinationsverluste, die auch bei höheren Feldstärken nicht zu vernachlässigen waren, stets die gerade zur völligen Strahlenabsorption

ausreichende Substanzmenge eingesetzt. Da das Verhältnis des Ionisationsstromes  $I_x$  bei Füllung der Kammer mit dem zu untersuchenden Dampf zu dem Ionisationsstrom  $I_L$  bei Füllung der Kammer mit Luft ( $W_L = 33,8$  eV) oder Stickstoff ( $I_{N_2}$ ) ( $W_{N_2} = 35,0$  eV) im Strom-Spannungs-Sättigungsbereich zwischen 1 und 4 kV innerhalb  $\pm 0,2\%$  konstant blieb, konnte der Ionisationsaufwand  $W_x$  der betreffenden Substanz relativ zu Luft oder Stickstoff nach der Beziehung

$$W_x = W_{\text{Luft}} \frac{I_L}{I_x} K$$

berechnet werden. Durch den Faktor  $K$  wird berücksichtigt, daß ein Teil der vom Nickel-Präparat emittierten  $\beta$ -Strahlung vom Meßgas auf das Präparat zurückgestreut wird und diese Elektronenrückstreuung von der effektiven Kernladungszahl der Moleküle des Gases abhängt. Er ließ sich für unsere Apparatur ermitteln, indem zunächst die unkorrigierten Werte  $W_{\text{rel}}$  für die spektralreinen Edelgase Ne, Ar und Kr bestimmt und diese Werte dann mit den zuverlässigsten in der Literatur zu findenden Werten  $W_{\text{Lit}}$  der Edelgase bei Elektronenstoß <sup>5</sup> verglichen wurden. Zur Berechnung der Korrekturfaktoren wurden die Zahlenwerte Ne: 36,5 eV, Ar: 26,4 eV und Kr: 24,2 eV herangezogen. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit der Korrekturfaktoren  $K = W_{\text{Lit}}/W_{\text{rel}}$  von der Kernladungszahl, die sehr gut mit einer von JESSE und SADAUSKIS <sup>6</sup> ebenfalls für die Gasrückstreuung der  $\beta$ -Strahlung des Ni-63 gefundenen Beziehung übereinstimmt. Die Rückstreufaktoren der zu untersuchenden Verbindungen ergeben sich entsprechend dem von JESSE und SADAUSKIS <sup>6</sup> vorgeschlagenen Verfahren an Hand ihrer effektiven Kernladungszahl

$$Z_{\text{eff}} = \sum Z_i^2 / \sum Z_i$$

( $Z_i$  die Kernladungszahl der einzelnen, das Molekül aufbauenden Atome) durch Interpolation zwischen den Werten der Edelgase nach der Näherungsformel

$$K = 0,967 \cdot 10^{-6} Z_{\text{eff}}^3 - 0,219 \cdot 10^{-4} Z_{\text{eff}}^2 - 0,669 \cdot 10^{-2} Z_{\text{eff}} + 1,051,$$

die mittels einer parabolischen Interpolation aus den experimentell ermittelten Korrekturfaktoren der Edelgase berechnet wurde.

Die mit dieser Formel berechneten Korrekturfaktoren beziehen sich auf  $K_{\text{Luft}} = 1,000$ . Danach beträgt der Korrekturfaktor z. B. für Methylenjodid  $\text{CH}_2\text{J}_2$  ( $Z_{\text{eff}} = 49,63$ )  $K = 0,784$ , während für Propionaldehyd  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  ( $Z_{\text{eff}} = 5,57$ )  $K = 1,011$  erhalten wird.

## Ergebnisse

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, stimmen die von uns auf die beschriebene Weise relativ zu Luft bzw. Stickstoff ermittelten *W*-Werte in den Fällen, wo in der Literatur vergleichbare Werte zu finden waren, d. h. bei den anorganischen Gasen und den Alkanen, mit

<sup>5</sup> J. Booz u. H. G. EBERT, Strahlentherapie 120, 7 [1963].

<sup>6</sup> W. P. JESSE u. J. SADAUSKIS, Radiat. Res. 7, 167 [1957].

| Substanzgruppe       |  | $Z_{\text{eff}} = \frac{\sum Z_i^2}{\sum Z_i}$<br>[6] | Eigene<br>Messungen | $W$ in eV<br>Literaturwerte<br>für $\beta$ -, $\gamma$ - oder<br>X-Strahlung | $I_0$<br>in eV | $W/I_0$ |
|----------------------|--|---|---------------------|--|----------------|---------|
| Anorganische<br>Gase | Luft   | 7,22  |                     |  |                |         |
|                      | O <sub>2</sub>                                   | 8,00  | 30,9                | 31,0 ± 1% <sup>5</sup>   | 12,16          | 2,53    |
|                      | N <sub>2</sub>                                   | 7,00  | 34,9                | 34,8 ± 1% <sup>5</sup>   | 15,62          | 2,24    |
|                      | CO <sub>2</sub>                                  | 7,46  | 33,0                | 32,7 ± 1% <sup>5</sup>   | 13,82          | 2,39    |
|                      | H <sub>2</sub> O                                 | 6,60  | 29,9                | 30,1 ± 1% <sup>5</sup>   | 12,70          | 2,35    |
| Alkane               | CH <sub>4</sub>                                  | 4,00  | 27,5                | 27,3 <sup>10</sup>   | 12,98          | 2,12    |
|                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                    | 4,33  | 26,0                | 26,5 <sup>5</sup><br>24,8 <sup>10</sup>                                      | 11,76          | 2,21    |
|                      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>                    | 4,47  | 24,3                | 24,4 <sup>11</sup>   | 11,14          | 2,18    |
|                      | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                   | 4,53  | 23,7                |  | 10,8           | 2,19    |
|                      | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                   | 4,57  | 23,5                | 23,6 <sup>12</sup>   | 10,55          | 2,23    |
|                      | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                   | 4,60  | 23,4                | 22,5 <sup>12</sup>   | 10,43          | 2,24    |
|                      | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>                   | 4,62  | 23,2                |  | 10,35          | 2,24    |
|                      | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>                   | 4,63  | 22,9                |  | 10,24          | 2,24    |
|                      | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>                   | 4,65  | 22,9                |  | 10,21          | 2,24    |
|                      | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>                  | 4,66  | 23,0                |  | 10,19          | 2,26    |
| Cyclohexan           | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                   | 4,75  | 22,7                |  | 9,88           | 2,30    |
| Alkene               | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                    | 4,75  | 26,3                |  | 10,60          | 2,48    |
|                      | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (Hexen-1)         | 4,75  | 23,9                |  | 9,46           | 2,53    |
|                      | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (Hexen-2)         | 4,75  | 23,4                |  | 9,16           | 2,55    |
| Alkylchloride        | CH <sub>3</sub> Cl                               | 12,62   | 24,6                |  | 11,28          | 2,18    |
|                      | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                  | 14,67   | 24,5                |  | 11,37          | 2,16    |
|                      | CHCl <sub>3</sub>                                | 15,59   | 24,4                | 26,3 <sup>12</sup>   | 11,42          | 2,14    |
|                      | CCl <sub>4</sub>                                 | 16,12   | 24,3                | 25,5 <sup>12</sup>   | 11,47          | 2,12    |
|                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl                 | 10,76   | 24,6                | 25,8 <sup>12</sup>   | 10,90          | 2,26    |
|                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>    | 13,08   | 25,0                |  | 11,12          | 2,25    |
|                      | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>    | 15,43   | 24,7                |  |                |         |
|                      | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl                 | 9,62  | 24,3                |  |                |         |
|                      | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl               | 9,62  | 24,3                |  |                |         |
|                      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl                 | 8,84  | 24,1                |  |                |         |
|                      | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl                | 8,28  | 24,0                |  |                |         |
|                      | i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl              | 8,28  | 24,0                |  |                |         |
|                      | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl                | 7,85  | 24,0                |  |                |         |
| Alkylbromide         | CH <sub>3</sub> Br                               | 28,73   | 24,4                |  | 10,53          | 2,32    |
|                      | CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>                  | 31,93   | 24,3                |  | 10,64          | 2,28    |
|                      | CHBr <sub>3</sub>                                | 33,13   | 24,2                |  | 10,51          | 2,30    |
|                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br                 | 25,05   | 24,2                | 25,8 <sup>12</sup>   | 10,26          | 2,36    |
|                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>    | 29,38   | 24,0                |  |                |         |
|                      | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br                 | 22,33   | 23,8                |  |                |         |
|                      | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br               | 22,33   | 24,1                |  |                |         |
|                      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br                 | 20,27   | 23,7                |  |                |         |
|                      | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br               | 20,27   | 24,0                |  |                |         |
|                      | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br                | 18,63   | 23,6                |  |                |         |
| Alkyljodide          | CH <sub>3</sub> J                                | 45,95   | 22,5                | 24,8 <sup>12</sup>   | 9,54           | 2,36    |
|                      | CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub>                   | 49,63   | 22,1                |  | 9,34           | 2,37    |
|                      | CHJ <sub>3</sub>                                 | 50,99   | 22,0                |  |                |         |
|                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J                  | 41,23   | 22,3                |  | 9,31           | 2,40    |
|                      | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J                  | 37,50   | 22,3                |  | 9,26           | 2,41    |
|                      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> J                  | 34,46   | 22,3                |  | 9,21           | 2,42    |
|                      | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J                 | 31,93   | 22,3                |  |                |         |
| Alkohole             | CH <sub>3</sub> OH                               | 5,78  | 25,5                |  | 10,85          | 2,35    |
|                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                 | 5,46  | 25,1                |  | 10,50          | 2,38    |
|                      | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH                 | 5,30  | 24,5                |  | 10,17          | 2,41    |
|                      | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH               | 5,30  | 24,2                |  |                |         |
|                      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH                 | 5,19  | 24,1                |  |                |         |
|                      | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH               | 5,19  | 23,9                |  |                |         |
|                      | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH                | 5,12  | 23,9                |  |                |         |
| Äther                | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O  | 5,68  | 23,6                | 24,2 <sup>12</sup>   | 9,53           | 2,48    |
|                      | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O  | 5,00  | 22,9                |  |                |         |
|                      | (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O | 4,96  | 23,0                |  |                |         |

Tabelle 1

| Substanzgruppe |  | $Z_{\text{eff}} = \frac{\sum Z_i^2}{\sum Z_i}$<br>[6] | $W$ in eV<br>Eigene<br>Messungen | Literaturwerte<br>für $\beta$ -, $\gamma$ - oder<br>X-Strahlung | $I_0$<br>in eV | $W/I_0$ |
|----------------|--|---|----------------------------------|---|----------------|---------|
| Nitrile        | CH <sub>3</sub> CN   | 5,64  | 28,0                             |   | 12,22          | 2,29    |
|                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN                               | 5,40  | 27,3                             |   | 11,84          | 2,31    |
| Ester          | HCOOCH <sub>3</sub>  | 6,30  | 27,0                             |   | 10,82          | 2,49    |
|                | HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                              | 6,05  | 25,8                             |   | 10,61          | 2,43    |
|                | HCOOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                              | 5,83  | 25,5                             |   | 10,54          | 2,42    |
|                | HCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                              | 5,68  | 25,5                             |   | 10,50          | 2,43    |
|                | HCOOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                             | 5,56  | 25,4                             |   | 10,46          | 2,43    |
|                | CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>               | 5,83  | 25,5                             |   | 10,11          | 2,52    |
|                | CH <sub>3</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | 5,68  | 25,1                             |   | 10,04          | 2,50    |
|                | CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>               | 5,56  | 24,8                             |   | 10,01          | 2,48    |
|                | CH <sub>3</sub> COO—i—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>            | 5,56  | 24,7                             |   |                |         |
|                | CH <sub>3</sub> COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>              | 5,47  | 24,7                             |   |                |         |
|                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 6,04  | 24,8                             |   |                |         |
| Säuren         | HCOOH  | 6,92  | 29,8                             |   | 11,05          | 2,70    |
|                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH                             | 6,05  | 25,3                             |   | 10,24          | 2,47    |
| Ketone         | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                              | 5,56  | 25,5                             |   | 9,69           | 2,63    |
|                | CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                | 5,40  | 25,0                             |   | 9,54           | 2,62    |
|                | CH <sub>3</sub> COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                | 5,29  | 24,7                             |   | 9,36           | 2,64    |
|                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 5,29  | 24,5                             |   | 9,32           | 2,63    |
| Amine          | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>                  | 4,88  | 25,6                             |   | 8,78           | 2,91    |
|                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>                  | 4,86  | 25,5                             |   | 8,71           | 2,92    |
| Nitroparafine  | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>                                | 6,75  | 30,5                             |   | 11,08          | 2,75    |
| Aldehyde       | CH <sub>3</sub> CHO  | 5,83  | 31,8                             | 32,2 <sup>13</sup><br>für $\alpha$ -Strahlen                    | 10,21          | 3,11    |
|                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO                              | 5,57  | 31,2                             |   | 9,98           | 3,12    |

Reinheit der verwendeten Gase:  
 O<sub>2</sub>: 99,5% O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O  
 N<sub>2</sub>: 99,99% N<sub>2</sub>; O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O  
 CH<sub>4</sub>: Reinigung durch Kühlfalle mit Molekularsieb bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs.  
 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: 94%  
 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: 97%  
 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: Reinigung durch Tieftemperatur-Destillation  
 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 97%

Der Reinheitsgrad der verwendeten flüssigen aliphatischen Verbindungen war stets „p. a.“ bzw. „reinst“.

Tab. 1. Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse.

diesen sehr gut überein. In den Fällen, wo die von uns gefundenen Werte von den Literaturwerten abweichen (Alkylhalogenide, für die nur wenige Bestimmungen von  $W$  aus älteren Publikationen vorliegen) sind die Differenzen auf eine Vernachlässigung von Rückstreuverlusten bzw. einen anderen Wert für  $W_{\text{Luft}}$  zurückzuführen. Diese Vermutung liegt nahe, da die Abweichungen gerade bei Verbindungen hoher effektiver Kernladungszahl, d. h. beträchtlicher Rückstreukorrekturfaktoren, auftreten. Der Fehler der in Tab. 1 mitgeteilten  $W$ -Werte dürfte kleiner sein als  $\pm 2,0\%$ , wobei die Unsicherheit des Wertes  $W_{\text{Luft}}$  sowie der Berechnung der Rückstreu-

korrekturfaktoren den entscheidenden Anteil am Fehler ausmachen. Die Relationen der  $W$ -Werte der verschiedenen Substanzgruppen sind mit einer wesentlich geringeren Unsicherheit ( $\pm 0,5\%$ ) behaftet.

Tab. 1 enthält außerdem die Zahlenwerte der Quotienten aus dem experimentell ermittelten  $W$ -Wert und dem niedrigsten Ionisierungspotential  $I_0$  (l. c. <sup>7-9</sup>) der von uns untersuchten organischen Moleküle.

Mit Ausnahme des Anfangsgliedes einiger homologer Reihen ergeben sich für die unterschiedlichen Substanzgruppen die in Tab. 2 angegebenen Mittelwerte für  $W/I_0$ .

<sup>7</sup> K. WATATNABE, T. NAKAYAMA u. J. MOTTI, J. Quant. Spectroscopy Radiat. Transfer **2**, 369 [1962].

<sup>8</sup> R. W. KISER, TID 11620.

<sup>9</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 1, Teil 3, Springer-Verlag, Berlin 1951.

<sup>10</sup> W. P. JESSE u. J. SADAUSKIS, Phys. Rev. **97**, 1668 [1955].

<sup>11</sup> W. GERBES, Ann. Phys. Leipzig **23**, 648 [1935].

<sup>12</sup> J. A. CROWTHOR u. L. H. H. ORTON, Phil. Mag. **13**, 505 [1932].

<sup>13</sup> T. H. LABY, Proc. Roy. Soc. London A **79**, 206 [1907].

Durch diese Ergebnisse findet in Übereinstimmung mit KOLOS<sup>3</sup> die von BETHE<sup>1</sup> vorausgesagte lineare Abhängigkeit der  $W$ -Werte von  $I_0$  für homologe Reihen ihre Bestätigung.

Tab. 2 zeigt, daß die  $W/I_0$ -Werte sämtlicher untersuchter organischer Moleküle die  $W/I_0$ -Werte der Edelgase beträchtlich übersteigen. Weiter ist ersichtlich, daß das Verhältnis  $W/I_0$  kaum von der Molekülgröße abhängt, während sowohl die Art des Sub-

| Substanzgruppe        | $k = W/I_0$        |
|-----------------------|--------------------|
| Edelgase (Ne, Ar, Kr) | $1,70 \pm 0,7\%^*$ |
| Alkane                | $2,23 \pm 0,5\%$   |
| Alkene                | $2,54 \pm 0,4\%$   |
| Monochloralkane       | $2,24 \pm 0,7\%$   |
| Monobromalkane        | $2,35 \pm 0,4\%$   |
| Monoiodalkane         | $2,40 \pm 0,6\%$   |
| Nitrile               | $2,30 \pm 0,4\%$   |
| Alkohole              | $2,38 \pm 0,6\%$   |
| Äther                 | $2,48$             |
| Ester                 | $2,46 \pm 0,6\%$   |
| Säuren                | $2,47$             |
| Ketone                | $2,63 \pm 0,2\%$   |
| Amine                 | $2,92 \pm 0,2\%$   |
| Aldehyde              | $3,12 \pm 0,2\%$   |

\* Die angegebenen Fehler stellen den mittleren quadratischen Fehler des jeweiligen arithmetischen Mittelwertes  $W/I_0$  dar.

Tab. 2. Mittelwerte für  $W/I_0$  nach Tab. 1.

stituenten als auch die im Molekül vorliegenden Bindungsverhältnisse die Größe von  $W/I_0$  deutlich beeinflussen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe besitzen die niedrigsten Werte  $W/I_0$  aller betrachteten organischen Moleküle. Die Einführung von Doppelbindungen bzw. die Substitution an den Alkylgruppen der Paraffine führt zur systematischen Vergrößerung der Werte  $W/I_0$ .

### Diskussion der Ergebnisse

Teilt man nach PLATZMAN<sup>4</sup> die von den Molekülen eines Gases beim Durchgang energiereicher Elektronen insgesamt aufgenommene Energie  $E_0$  auf die Wechselwirkungsprozesse Ionisation, Anregung und elastische Streuung auf, so ergibt sich in erster Näherung

$$E_0 = n_i \bar{E}_i + n_a \bar{E}_a + n_e \bar{E}, \quad (1)$$

wobei  $n_i$  = Zahl der gebildeten einfach geladenen Ionen bei einer mittleren Ionisierungsenergie  $\bar{E}_i$ ,

$n_a$  = Zahl der angeregten Moleküle bei einer erforderlichen mittleren Elektronenanregungsenergie  $\bar{E}_a$

und  $\bar{E}$  = mittlere kinetische Energie derjenigen Elektronen, die zur Ionisierung oder Anregung energetisch nicht in der Lage sind ("subexcitation electrons").

Nach Definition des mittleren Ionisierungsaufwandes  $W$  gilt

$$W = \frac{E_0}{n_i} = \bar{E}_i + \bar{E} + \bar{E}_a \frac{n_a}{n_i}. \quad (2)$$

Vergleicht man diese aus dem Energiegleichgewicht erhaltenen Beziehung mit dem experimentell ermittelten funktionellen Zusammenhang  $W = k I_0$ , so muß gelten

$$W = (k_1 + k_2 + k_3) I_0. \quad (3)$$

Dabei bedeuten

$$k_1 = \frac{\bar{E}_i}{I_0}, \quad k_2 = \frac{\bar{E}}{I_0} \quad \text{und} \quad k_3 = \frac{\bar{E}_a (n_a/n_i)}{I_0}$$

und ihre Summe hat für die einzelnen homologen Reihen den in Tab. 2 angegebenen konstanten Wert, so daß für alle jeweils zu einer homologen Reihe gehörenden aliphatischen Verbindungen sich die Werte für  $\bar{E}_i$ ,  $\bar{E}$  und  $\bar{E}_a (n_a/n_i)$  stets in der gleichen Weise quantitativ mit  $I_0$  ändern müßten.

Im folgenden soll versucht werden, diesen Tatbestand durch Betrachtung und Abschätzung der einzelnen Glieder von Gl. (2) zu erklären.

Die mittlere Ionisierungsenergie  $\bar{E}_i$  läßt sich nach STEVENSON<sup>14</sup> näherungsweise aus den massenspektrometrischen Intensitäten<sup>15</sup>  $f_i$  der Ionen und den entsprechenden Appearance-Potentialen  $A_i$  berechnen

$$\bar{E}_i = \frac{\sum f_i A_i}{\sum f_i}. \quad (4)$$

In Tab. 3, Spalte 5, sind für diejenigen der untersuchten Substanzen, für welche die zur Berechnung von  $\bar{E}_i$  erforderlichen Appearance-Potentiale der Literatur entnommen werden konnten, die nach Gl. (4) berechneten mittleren Ionisierungsenergien zusammengestellt. Spalte 6 enthält die Werte für  $k_1$ , also für den Quotienten  $\bar{E}_i/I_0$ . Wie man sieht, besteht innerhalb der Fehlergrenze keine eindeutige Abhängigkeit der Zahlenwerte  $k_1$  von der Molekülstruktur; vielmehr streuen die Werte um einen Mittelwert von  $k_1 = 1,2$ . Die zur Ablösung eines Elektrons aus dem Molekül im Mittel erforderliche Energie  $\bar{E}_i$  ist also um etwa 20% größer als das niedrigste Ionisierungspotential  $I_0$ . Dies ist darauf zurückzu-

<sup>14</sup> D. P. STEVENSON, Radiat. Res. **10**, 610 [1959].

<sup>15</sup> Amer. Petr. Inst. Research Project 44, Mass Spectral Data.

| 1   | 2           | 3                    | 4             | 5                     | 6     | 7                 | 8     | 9                   | 10              | 11                          | 12    | 13        | 14      |
|---|-------------|----------------------|---------------|-----------------------|-------|-------------------|-------|---------------------|-----------------|-----------------------------|-------|-----------|---------|
| Molekül   | $W$<br>(eV) | $E_{a0}$<br>(eV)     | $I_0$<br>(eV) | $\bar{E}_i$<br>(eV)   | $k_1$ | $\bar{E}$<br>(eV) | $k_2$ | $\bar{E}_a$<br>(eV) | $\bar{E}_a/I_0$ | $\bar{E}_a n_a/n_i$<br>(eV) | $k_3$ | $n_a/n_i$ | $W/I_0$ |
| Ar  | 26,4        | 11,6 <sup>29</sup>   | 15,77         | 19,0 <sup>15,22</sup> | 1,20  | 4,2               | 0,27  | 13,7                | 0,87            | 3,2                         | 0,20  | 0,23      | 1,68    |
| Kr  | 24,2        | 9,91 <sup>29</sup>   | 14,00         | 17,4 <sup>15,22</sup> | 1,24  | 3,6               | 0,26  | 12,0                | 0,85            | 3,2                         | 0,23  | 0,27      | 1,72    |
| Xe  | 22,0        | 8,32 <sup>29</sup>   | 12,15         | 15,5 <sup>15,22</sup> | 1,28  | 3,1               | 0,26  | 10,2                | 0,84            | 3,3                         | 0,27  | 0,32      | 1,81    |
| CH <sub>4</sub>                                 | 27,5        | 9,6 <sup>28</sup>    | 12,98         | 14,8 <sup>15,9</sup>  | 1,14  | 3,5               | 0,27  | 11,3                | 0,87            | 9,2                         | 0,71  | 0,81      | 2,12    |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                   | 26,0        | 9,4 <sup>28</sup>    | 11,76         | 14,5 <sup>15,9</sup>  | 1,24  | 3,4               | 0,29  | 10,6                | 0,90            | 8,1                         | 0,69  | 0,77      | 2,21    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>                   | 24,3        | 8,8 <sup>28</sup>    | 11,14         | 12,4 <sup>15,9</sup>  | 1,11  | 3,2               | 0,29  | 10,0                | 0,90            | 8,7                         | 0,78  | 0,87      | 2,18    |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                  | 23,7        | 8,5 <sup>28</sup>    | 10,80         | 12,1 <sup>15,9</sup>  | 1,12  | 3,1               | 0,28  | 9,7                 | 0,90            | 8,5                         | 0,79  | 0,88      | 2,19    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                   | 26,3        | 7,1 <sup>30</sup>    | 10,60         | 13,5 <sup>15,9</sup>  | 1,27  | 2,7               | 0,25  | 8,9                 | 0,84            | 10,1                        | 0,95  | 1,14      | 2,48    |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                  | 23,9        | 6,1 <sup>32</sup>    | 9,64          | 11,3*                 | 1,19  | 2,3               | 0,24  | 7,8                 | 0,82            | 10,3                        | 1,09  | 1,32      | 2,53    |
| CH <sub>3</sub> Cl                              | 24,6        | 7,9 <sup>31</sup>    | 11,28         | 13,2 <sup>21</sup>    | 1,17  | 2,9               | 0,26  | 9,6                 | 0,85            | 8,5                         | 0,75  | 0,89      | 2,18    |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                 | 24,5        |                      | 11,37         | 12,7 <sup>21</sup>    | 1,12  |                   |       |                     |                 |                             |       |           |         |
| CCl <sub>4</sub>                                | 24,3        |                      | 11,47         | 14,5 <sup>23</sup>    | 1,26  |                   |       |                     |                 |                             |       |           |         |
| CH <sub>3</sub> Br                              | 24,4        | 7,1 <sup>32</sup>    | 10,53         | 13,0 <sup>21</sup>    | 1,23  | 2,7               | 0,25  | 8,8                 | 0,84            | 8,7                         | 0,83  | 0,99      | 2,32    |
| CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>                 | 24,3        |                      | 10,64         | 13,1 <sup>21</sup>    | 1,23  |                   |       |                     |                 |                             |       |           |         |
| CH <sub>3</sub> OH                              | 25,5        | 6,8 <sup>30</sup>    | 10,85         | 13,2 <sup>16</sup>    | 1,22  | 2,6               | 0,24  | 8,8                 | 0,81            | 9,7                         | 0,89  | 1,10      | 2,35    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                | 25,1        | 6,7 <sup>30</sup>    | 10,50         | 13,0 <sup>16</sup>    | 1,24  | 2,5               | 0,24  | 8,6                 | 0,82            | 9,6                         | 0,91  | 1,12      | 2,38    |
| CH <sub>3</sub> J                               | 22,5        | 6,2 <sup>32</sup>    | 9,54          | 11,1 <sup>24</sup>    | 1,16  | 2,3               | 0,24  | 7,9                 | 0,82            | 9,1                         | 0,95  | 1,15      | 2,36    |
| CH <sub>3</sub> CN                              | 28,0        |                      | 12,22         | 14,1 <sup>20</sup>    | 1,15  |                   |       |                     |                 |                             |       |           |         |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | 23,6        | 6,7 <sup>30,33</sup> | 9,53          | 11,3*                 | 1,19  | 2,5               | 0,26  | 8,1                 | 0,85            | 9,8                         | 1,02  | 1,21      | 2,48    |
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>               | 25,5        | 4,6 <sup>31</sup>    | 9,69          | 11,5*                 | 1,19  | 1,9               | 0,20  | 7,1                 | 0,74            | 12,1                        | 1,25  | 1,70      | 2,63    |
| CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>                 | 30,5        | 4,6 <sup>33</sup>    | 11,08         | 12,8 <sup>18</sup>    | 1,16  | 1,7               | 0,16  | 7,8                 | 0,71            | 16,0                        | 1,44  | 2,05      | 2,75    |
| CH <sub>3</sub> CHO                             | 31,8        | 4,2 <sup>33</sup>    | 10,21         | 12,2*                 | 1,19  | 1,7               | 0,17  | 7,2                 | 0,71            | 17,9                        | 1,75  | 2,49      | 3,11    |

\* Für diese Verbindungen wurde mangels zur Verfügung stehender Zahlenangaben für  $\bar{E}_i/I_0$  der Mittelwert 1,19 der restlichen Verbindungen eingesetzt.

Tab. 3. Berechnung der Beiträge der Ionisation ( $k_1 = \bar{E}_i/I_0$ ), elastischen Streuung ( $k_2 = \bar{E}/I_0$ ) und Anregung  $k_3 = \frac{\bar{E}_a n_a/n_i}{I_0}$  zum Wert von  $W/I_0$ .

führen, daß bei der Ionisation zusätzlich Energie zur Anregung und Dissoziation der Ionen verbraucht wird bzw. bei der mehrfachen Ionisation mehr Energie als  $I_0$  pro abgelöstes Elektron erforderlich ist. Der Wert  $\bar{E}_i = 1,2 I_0$  stimmt überein mit dem Ergebnis einer ähnlichen Abschätzung von PLATZMAN<sup>4</sup> für einige einfache anorganische und organische Molekülgase.

Die mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der "subexcitation electrons" kann nach FUEKI<sup>25</sup> und BÜNAU<sup>26</sup> als Mittelwert einer von ELKOMOSS und MAGEE<sup>27</sup> mitgeteilten empirischen Energieverteilungsfunktion  $f(\varepsilon)$  aus der niedrigsten Elektronenanregungsenergie  $E_{a0}$

und der Ionisierungsenergie  $I_0$  berechnet werden.

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{E_{a0}} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{E_{a0}} f(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{E_{a0}}{2 + E_{a0}/I_0}. \quad (5)$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte  $\bar{E}$  für einige organische Molekülgase, deren niedrigste Elektronenanregungsenergie  $E_{a0}$  bekannt ist (Tab. 3, Spalte 3), sind in Spalte 7 von Tab. 3 zusammenge stellt. Bei den Werten  $k_2 = \bar{E}/I_0$  (Spalte 8) ist ein geringer Einfluß der Substituenten bzw. der Bindungsart festzustellen. Dies ist darauf zurückzuführen,

<sup>26</sup> G. v. BÜNAU, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie **69**, 16 [1965].

<sup>27</sup> S. G. ELKOMOSS u. J. L. MAGEE, J. Chem. Physics **36**, 256 [1962].

<sup>28</sup> H. OKABE u. D. A. BECKER, J. Chem. Physics **39**, 2549 [1963].

<sup>29</sup> F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Bd. 2, Teubner-Verlags-Gesellschaft, Leipzig 1955.

<sup>30</sup> H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1959.

<sup>31</sup> M. W. WOLKENSTEIN, Struktur und physikalische Eigen schaften der Moleküle, Verlag Teubner, Leipzig 1960.

<sup>32</sup> H. SPONER u. E. TELLER, Rev. Mod. Phys. **13**, 76 [1941].

<sup>33</sup> HOUBEN-WYLL, Methoden der organischen Chemie, Bd. 3, Teil 2, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>16</sup> B. C. COX, Phys. D. Thesis, University of Liverpool, 1953.

<sup>17</sup> C. S. CUMMINGS u. W. BLEAKNEY, Phys. Rev. **58**, 787 [1940].

<sup>18</sup> R. J. KANDEL, J. Chem. Physics **23**, 84 [1955].

<sup>19</sup> D. P. STEVENSON, Trans. Faraday Soc. **49**, 867 [1953].

<sup>20</sup> C. A. McDOWELL u. J. W. WARREN, Disc. Faraday Soc. **10**, 53 [1951].

<sup>21</sup> H. GUTBIER, Z. Naturforsch. **9a**, 348 [1954].

<sup>22</sup> F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press, New York 1957.

<sup>23</sup> J. D. CRAGGS u. C. A. McDOWELL, Rep. Progr. Phys. **18**, 374 [1955].

<sup>24</sup> C. A. McDOWELL u. B. G. COX, J. Chem. Physics **20**, 1496 [1952].

<sup>25</sup> K. FUEKI u. J. L. MAGEE, Disc. Faraday Soc. **36**, 19 [1963].

ren, daß die mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der "sub-excitation electrons" nach Gl. (5) entscheidend durch die Lage der niedrigsten Energieniveaus für Elektronenanregung relativ zu  $I_0$  bestimmt wird, und diese stärker von der chemischen Konstitution der organischen Moleküle abhängt als das Ionisationskontinuum. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Beiträge der Anregung zum Ionisierungsaufwand, wie Tab. 3, Spalten 10/11, zeigen, in starkem Maße vom Substituenten und der Bindungsart abhängig. Die mittlere, je erzeugtes Ionenpaar in Anregungsvorgängen verbrauchte Energie  $E_a(n_a/n_i)$  wurde nach Gl. (2) aus

$$\bar{E}_a \frac{n_a}{n_i} = W - \bar{E}_i - \bar{E} \quad (6)$$

erhalten.

Berechnet man die mittlere Anregungsenergie  $\bar{E}_a$  vereinfacht als arithmetischen Mittelwert von  $E_{a0}$  und  $I_0$  (der Fehler einer solchen Näherung ist im allgemeinen kleiner als bei einer Berechnung aus den in vielen Fällen nur unvollständig zur Verfügung stehenden UV-Absorptionsspektren der interessierenden organischen Moleküle), so ergeben sich aus Gl. (6) Angaben über die Zahl der je Ionenpaar gebildeten angeregten Moleküle. Aus Tab. 3, Spalte 13, geht hervor, daß vor allem der Quotient  $n_a/n_i$  für die beträchtlichen Unterschiede der  $W/I_0$ -Werte der Edelgase und der Molekülgase bzw. der Molekülgase untereinander verantwortlich ist. Das Verhältnis  $n_a/n_i$  wurde von PLATZMAN<sup>4</sup> für Helium zu 0,4 berechnet, während für einige anorganische Gase und niedere Paraffine nach Gl. (6) Werte um 1 abgeschätzt wurden. Experimentelle Untersuchungen von BECK<sup>34</sup> ergaben für Propan bzw. Butan Werte von 1,0 bzw. 1,1. Die systematischen Unterschiede der  $W/I_0$ -Werte der untersuchten organischen Moleküle zwingen jedoch zu dem Schluß, daß die Zahl der je Ionenpaar gebildeten angeregten Moleküle nicht für alle Molekülgase die gleiche ist, sondern für jede einzelne Substanzgruppe charakteristische Werte annimmt. Daß diese Annahme berechtigt ist, zeigt ein Vergleich der in Tab. 3 angeführten Werte  $E_{a0}$  und  $I_0$  mit den entsprechenden Werten  $W/I_0$  der organischen Moleküle. Daraus geht hervor, daß der neben den Ionisations- und Streuprozessen zusätzliche Energieverlust  $k_3$  für die Anregung der Moleküle um so größer wird, je weiter die ersten UV-Absorptionsbanden der Moleküle

durch eine Substitution sogenannter chromophorer Gruppen an den gesättigten Kohlenwasserstoffen zu größeren Wellenlängen bzw. kleineren Anregungsenergien relativ zu  $I_0$  verschoben werden, obwohl sich die mittlere Anregungsenergie  $\bar{E}_a$  ebenfalls verringert.

In diesen Fällen erfolgt die Energieabsorption auch durch Elektronen, die nicht der Hülle des gesamten Moleküls angehören, sondern streng an eine bestimmte, dem Molekülkomplex angehängte Atomgruppe lokalisiert sind. Bei den Alkanen erfolgt die Elektronenanregung an bindenden Molekülelektronen, und die Absorptionsspektren liegen deshalb im fernen UV<sup>30</sup>. Die Paraffine besitzen in Übereinstimmung damit die niedrigsten  $n_a/n_i$ - bzw.  $W/I_0$ -Werte aller untersuchten organischen Substanzen. Bei den Alkylhalogeniden sind die Außenelektronen in den Chloriden noch relativ fest gebunden, so daß nur eine geringe Erhöhung dieser Werte erfolgt. Erst bei den Alkylbromiden und -jodiden tritt infolge der höheren Polarisierbarkeit dieser Halogenatome eine deutliche Verschiebung der ersten intensiven UV-Absorptionsbanden zu größeren Wellenlängen auf<sup>33</sup>, gleichzeitig wird, wie Tab. 3 zeigt, das Verhältnis  $n_a/n_i$  und damit  $W/I_0$  entsprechend vergrößert.

Eine ähnliche Elektronenanregung in den einsamen Elektronenpaaren erfolgt auch bei den Alkoholen und Äthern ( $C-O-$ ). Stärkere Chromophore als die Atomgruppierungen mit freien Elektronenpaaren liegen in den Verbindungen mit Mehrfachbindungen vor, in denen es neben der Anregung der  $\sigma$ -Bindungselektronen zu einer zusätzlichen Anregung der lockerer gebundenen  $\pi$ -Bindungselektronen kommt. Die Absorptionsspektren der Alkene besitzen deshalb zusätzlich langwellige Vorbanden<sup>30</sup>, und auch die experimentell gefundenen  $W/I_0$ -Werte liegen beträchtlich über denen der Alkane.

Im Falle des Carbonylchromophors ( $C=O$ ) werden neben den einsamen Elektronenpaaren des Sauerstoffs ebenfalls Doppelbindungs- $\pi$ -Elektronen angeregt. Die Absorptionsspektren besitzen zusätzlich langwellige Vorbanden<sup>32</sup>, und auch die  $W/I_0$ -Werte der Aldehyde liegen beträchtlich über denen der Alkohole und Äther. Bei der Substitution am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe, z. B. beim Übergang von Acetaldehyd zu Aceton, werden diese Vorbanden deutlich zu kleineren Wellenlängen verschoben<sup>33</sup> und  $n_a/n_i$  bzw.  $W/I_0$  entsprechend verringert. Noch deutlicher wird diese Verschiebung bei einer Einführung polarer Gruppen, wie  $-O-C_2H_5$ ,

<sup>34</sup> D. BECK, Disc. Faraday Soc. 36, 56 [1963].

also beim Übergang von Acetaldehyd zu Essigsäure-äthylester<sup>33</sup>. Tab. 4 enthält für einige der untersuchten aliphatischen Moleküle den prozentualen Anteil der Einzelphänomene Ionisation, elastische Streuung und Anregung am Ionisierungsaufwand  $W$ , wie er sich auf Grund der in Tab. 3 zusammengestellten Werte ergibt.

| Substanz   | $W$<br>(eV) | Ionisie-<br>rung<br>(%) | elastische<br>Streuung<br>(%) | Anregung<br>(%) |
|--|-------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Ar   | 26,4        | 71                      | 16                            | 13              |
| CH <sub>4</sub>  | 27,5        | 54                      | 13                            | 33              |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                                | 26,0        | 56                      | 13                            | 31              |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>                                | 24,3        | 51                      | 13                            | 36              |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                               | 23,7        | 51                      | 13                            | 36              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                | 26,3        | 51                      | 10                            | 39              |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                               | 23,9        | 47                      | 10                            | 43              |
| CH <sub>3</sub> Cl   | 24,6        | 54                      | 12                            | 34              |
| CH <sub>3</sub> Br   | 24,4        | 53                      | 11                            | 36              |
| CH <sub>3</sub> J  | 22,5        | 49                      | 10                            | 41              |
| CH <sub>3</sub> OH   | 25,5        | 52                      | 10                            | 38              |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                             | 25,1        | 52                      | 10                            | 38              |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 23,6        | 49                      | 10                            | 41              |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                               | 23,9        | 48                      | 9                             | 43              |
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                            | 25,5        | 46                      | 7                             | 47              |
| CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>                              | 30,5        | 43                      | 5                             | 52              |
| CH <sub>3</sub> CHO  | 31,8        | 39                      | 5                             | 56              |

Tab. 4. Anteil der Einzelphänomene am Ionisierungsaufwand  $W$ .

### Zusammenfassung der Ergebnisse

Der experimentell mit einer beheizbaren Ionisationskammer für 78 aliphatische Verbindungen ermittelte Ionisierungsaufwand  $W$  ist für homologe Reihen proportional der niedrigsten Ionisierungsenergie  $I_0$ .

Eine Abschätzung der Verteilung der absorbierten Strahlungsenergie auf die Ionisierung oder Anregung der Moleküle bzw. die elastische Streuung der Elektronen zeigt, daß der Energieverbrauch für die Anregung der Moleküle von den Substituenten der Kohlenwasserstoffe abhängt und mit deren chromophorer Wirkung zunimmt, während die für die eigentliche Ionisation verbrauchte Energie sowohl bei Edelgasen als auch bei organischen und anorganischen Gasen und Dämpfen nahezu den gleichen Wert um  $1,2 \cdot I_0$  hat.

Selbstverständlich können die auf den in Tab. 3 zusammengestellten Werten beruhenden Aussagen nur hypothetischen Charakter haben, da die Zahl der Substanzen, auf die sich die Betrachtungen infolge des Mangels an konkreten und zuverlässigen Daten beschränken mußten, für allgemeingültige Aussagen noch zu klein ist.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. C. F. WEISS und Herrn Prof. Dr. W. HERRMANN für die Förderung der Arbeit und anregende Diskussionen danken.