

Feldionen-Massenspektren organischer Moleküle

V. Aliphatische Alkohole

H. D. BECKEY und P. SCHULZE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **21 a**, 214—225 [1966]; eingegangen am 22. November 1965)

The field ion (FI) mass spectra of aliphatic alcohols from methanol to n-decanol are discussed. The influence of the ion emitter geometry and metal was investigated. Tips as well as thin wires were used as FI emitters. The wires consisted of platinum only, whereas platinum, gold and tungsten were used as emitter tip metals. The difference of the FI mass spectra with tip and wire emitters are mainly due to the difference in field strengths, which are usually lower with wires. The differences of the spectra with platinum and gold tips are correlated with differences in adsorption properties of these metals. The main ions in the FI mass spectra of alcohols besides the molecular ions M are: $2M+1$, $M+1$, $M-1$, $M-2$, C_nH_{2n+1} and $(CH_2)_nOH$ with varying n -values. The mechanisms of formation of these ions are discussed.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Untersuchung der Feldionen (FI)-Massenspektren primärer, unverzweigter Alkohole vom Methanol bis zum n-Decanol sowie einiger Isomerer des Propanols, Butanols und Pentanols berichtet. Am klarsten ließen sich die Gesetzmäßigkeiten, die in den FI-Massenspektren der homologen Reihe der unverzweigten, primären Alkohole auftreten, aus den Spektren der Alkohole vom Propanol bis zum n-Hexanol ableiten. Darum wurden diese am ausführlichsten untersucht und interpretiert. Auf die übrigen Alkohole wird nur kurz eingegangen.

Um den Einfluß von Material und Gestalt des Feldionen-Emitters studieren zu können, wurden von dem einen der Autoren (H. D. B.) die Massenspektren der Alkohole vom Methanol bis zum n-Hexanol an Platinspitzen und von Propanol bis n-Hexanol an Goldspitzen sowie an Platindrähten gemessen. Ferner wurden orientierende Messungen über das Verhalten von Methanol, Äthanol und Propanol an Wolframspitzen durchgeführt.

Um auch den Einfluß von Unterschieden im Aufbau der Feldionenquellen beurteilen zu können und das Verhalten von höheren Alkoholen kennenzulernen, wurden von dem anderen der Autoren¹ (P. S.) die FI-Massenspektren von n-Pentanol bis n-Decanol und von 2-Pentanol mit einem zweiten FI-Massenspektrometer gemessen. Beide Massenspektrometer waren mit Feldionenquellen versehen, die der

früher beschriebenen² bis auf kleine geometrische Unterschiede ähnlich waren.

Ebenso wie in den vorhergehenden Teilen dieser Serie²⁻⁵ wurden die Ergebnisse, die für die gesamte homologe Reihe der untersuchten Substanzen gültig sind, in den Vordergrund der Diskussion gestellt.

Reproduzierbarkeit der FI-Massenspektren von Alkoholen

Bei Verwendung von Metallspitzen ist es besonders schwierig, reproduzierbare FI-Massenspektren von Alkoholen zu erhalten, während Emissionsdrähte zu etwas günstigeren Verhältnissen führen. Für die schlechte Reproduzierbarkeit lassen sich im wesentlichen drei Gründe angeben.

Erstens neigen die Alkohole infolge ihres permanenten Dipolmomentes zu stärkerer Multischichtbildung auf Emissionsspitzen als unpolare Substanzen, weil die Dichteerhöhung auf den Spitzen wegen der großen Polarisationsenergie im Felde, $E_p = \mu \cdot F + (\alpha/2) F^2$ (μ = Dipolmoment, α = Polarisierbarkeit, F = Feldstärke), beträchtlich ist. Außerdem neigen die Alkohole zur Assoziation wegen der Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Die Ausdehnung der Multischichten hängt u. a. empfindlich von der Feldstärke ab.

¹ P. SCHULZE, Dissertation, Universität Bonn 1964.

² H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. **17 a**, 1103 [1962].

³ H. D. BECKEY u. G. WAGNER, Z. Naturforsch. **20 a**, 169 [1965].

⁴ H. D. BECKEY u. P. SCHULZE, Z. Naturforsch. **20 a**, 1329 [1965].

⁵ H. D. BECKEY u. P. SCHULZE, Z. Naturforsch. **20 a**, 1335 [1965].



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.

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.

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.

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.

Zweitens ist die Platinoberfläche selbst durch Wechselwirkung mit den Alkoholen im elektrischen Feld Änderungen unterworfen. An der Platinoberfläche entstehen aus den Alkoholen Sauerstoff enthaltende freie Radikale, die zur Oxydation der Metallocberfläche führen können. Infolge von Felddesorption der Oxydschichten wird die Oberfläche der Spitzen schichtweise unregelmäßig abgebaut. Läßt man eine sehr spitze Platin spitze mehrere Stunden lang in einer Umgebung von Methanol Feldionen emittieren, so vergrößert sich der Krümmungsradius der Spitze infolge des Ätzprozesses erheblich. Der Prozeß ist analog zu dem wesentlich stärker auftretenden Feldätzprozeß an Wolframspitzen in Gegenwart von Wasser, der von SCHMIDT⁶ eingehender beschrieben wurde.

Drittens haben die Alkohole bei vergleichbarer Kettenlänge größere Adsorptionsenergien als Kohlenwasserstoffe. Dies kann dazu führen, daß sich bei Aufnahme eines Alkoholspektrums auf dem Feldionenemitter noch fest haftende Moleküle eines anderen Alkohols von der vorhergehenden Messung befinden. Wegen des großen permanenten Dipolmoments der Alkohole ist die Elektronen-Austrittsarbeiterniedrigung bei Adsorption von Alkoholmolekülen an der Oberfläche des Feldionenemitters besonders groß. Eine Erniedrigung der Austrittsarbeit führt bei sonst gleichen physikalischen Parametern zu einer Verminderung des Feldionenstromes. Quantitative Untersuchungen hierüber wurden von METZINGER^{7,8} durchgeführt. Qualitativ ist diese Erscheinung verständlich, weil der zur Feldionisation erforderliche Minimumabstand von der Emitteroberfläche⁹,

$$d_{\min} \cong (I - \Phi)/F$$

(I = Ionisierungsenergie, Φ = Elektronenaustrittsarbeit, F = Feldstärke) mit Verkleinerung von Φ zunimmt. Da somit die Breite des Potentialwalls zwischen einem zu ionisierenden Molekül und der Emitteroberfläche zunimmt, und da die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Molekülelektrons stark von der Breite des Potentialwalls abhängt, muß folglich die Feldionisierungswahrscheinlichkeit mit kleiner werdendem Φ abnehmen.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen findet man bei Feldionisation von Alkoholen stets

eine wesentlich niedrigere Ionenintensität als bei den entsprechenden Paraffinen bei gleichen Versuchsbedingungen.

Die Reproduzierbarkeit der FI-Massenspektren der Alkohole wird weiterhin noch dadurch verschlechtert, daß sich auf dem Feldionenemitter zweidimensionale kondensierte Phasen der Alkoholmoleküle bilden können^{7,8}, welche die Feldionisierungswahrscheinlichkeit beeinflussen. Der Abbau dieser Phasen nach Abpumpen des Meßgases kann bei Zimmertemperatur eine Zeit von einigen Minuten und mehr beanspruchen.

Zur Erzielung reproduzierbarer FI-Massenspektren von Alkoholen empfiehlt es sich daher, nach Möglichkeit Platindrähte statt -spitzen zu verwenden und beim Wechsel der Substanzen nicht nur das Massenspektrometer als Ganzes, sondern auch den Drahtemitter mittels eines Stromes von etwa 1 mA auszuheizen.

Ergebnisse

Im folgenden sollen die wesentlichsten der bei Feldionisation von Alkoholen auftretenden Prozesse besprochen werden:

1. Dimerisierung der Molekülionen M^+ zu $(2M+1)^+$.
2. a) Bildung von Hydrid-Ionen $(M+1)^+$ aus den Molekülionen,
- b) Abspaltung von Wasserstoffatomen aus den Molekülionen.
3. a) „Schnelle“ Abspaltung von Wasser aus den Molekülionen M^+ , $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$,
- b) „Langsame“ (metastabile) Abspaltung von Wasser aus den Molekülionen M^+ , $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$.
4. Abspaltung von Alkylionen und $(CH_2)_nOH^+$ -Ionen.
5. Bildung von H_3O^+ und H_2O^+ -Ionen.
6. Bildung von Äthylenionen.

Sekundärprozesse, die sich an die Prozesse 1. bis 6. anschließen, sind von untergeordneter Bedeutung.

1. Dimerisierung der Molekülionen

Die Bildung von polymeren Alkoholionen bei der Feldionisation von Methanol an Wolframspitzen war schon früher beobachtet worden¹⁰. Während

⁶ W. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **19a**, 318 [1964].
⁷ H. G. METZINGER, Dissertation, Universität Bonn 1965.

⁸ H. D. BECKEY u. G. METZINGER, Z. Naturforsch. **21a** [1966], in Vorbereitung.
⁹ R. GOMER, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press 1961.
¹⁰ H. D. BECKEY, Advances in Mass Spectrometry, Vol. II, p. 1, Pergamon Press, London 1962.

die relativen Intensitäten von trimeren und tetrameren Ionen wegen der besonderen Adsorptions-eigenschaften des Systems Wolfram – Methanol noch bei 0,1 bzw. 0,01% liegen, sind diese bei Platin- und Gold-Feldionenemittern vernachlässigbar klein.

In den folgenden Abschnitten sollen die Ergebnisse entsprechend folgender Reihenfolge der Ionenemitter geordnet werden: Platindrähte, Platinspitzen, Goldspitzen.

Platindrähte: Die Spektren der unverzweigten primären Alkohole vom Äthanol bis zum Hexanol wurden bei zwei verschiedenen Feldstärken gemessen, deren Absolutbetrag nicht bestimmt wurde und die als „niedrigere“ und „höhere“ Feldstärke bezeichnet werden. (Die Werte dürften um $5 \cdot 10^7$ V/cm liegen. Wegen der Mikro-Feldstärkeverteilung an der Drahtoberfläche handelt es sich streng genommen nicht um zwei scharf definierte Feldstärken, sondern um zwei Feldstärkebereiche^{7,8}.)

Die vollständigen FI-Massenspektren der Alkohole an Platindrähten ergeben sich aus den folgenden Tabellen für die höhere Feldstärke. Für die niedrige Feldstärke wird lediglich das Spektrum des n-Pentanols in Abb. 1 a wiedergegeben. Bei der niedrigeren Feldstärke ist die relative Intensität der dimeren Ionen ebenso wie die der $M + 1$ -Ionen erhöht im Vergleich zu der höheren Feldstärke.

Tab. 1 zeigt die relative Intensität der dimeren Ionen von Propanol bis n-Hexanol bei der höheren Feldstärke an einem Platindrähten. Bemerkenswert ist

Propanol	n-Butanol	n-Pentanol	n-Hexanol
3,1	5,1	26,0	42,0

Tab. 1. Relative Intensität der dimeren Ionen ($2 M + 1$)⁺ von Alkoholen an Platindrähten. Intensität der Molekülionen (M)⁺ gleich 100.

die sprunghafte Erhöhung der Intensität der dimeren Ionen beim Übergang von n-Butanol zum n-Pentanol. Sie ist in Übereinstimmung mit Folgerungen, die METZINGER⁷ aus Messungen des an Platindrähten emittierten Gesamtfeldionenstromes ohne Massenaufspaltung zieht.

Die sprunghafte Erhöhung der Intensität der dimeren Pentanolionen kann darauf zurückgeführt werden, daß bei den niedrigen Alkoholen bis zum n-Butanol die Alkylreste flach adsorbiert werden. (Dies gilt bei den niedrigen Versuchsdrucken von einigen 10^{-4} Torr. Bei höheren Drucken sind die Alkylreste von Äthanol und Propanol an Quecksil-

beroberflächen nach KEMBALL¹¹ senkrecht zur Oberfläche gerichtet.) Oberhalb eines kritischen Druckes, der mit steigender Kettenlänge der Alkohole kleiner wird, können sich zweidimensionale, kondensierte Phasen von Alkoholmolekülen auf der Metalloberfläche ausbilden, wobei sich die Alkylreste senkrecht zur Oberfläche aufrichten. Dabei wird der Platzbedarf der adsorbierten Moleküle geringer.

Beim n-Pentanol scheint der übliche Gasdruck von einigen 10^{-4} Torr infolge der Feldkompression des Gases erstmalig auszureichen⁷, um die zweidimensionale Kondensation hervorzurufen, welche die Bildung von dimeren Ionen begünstigt.

Die dimeren Ionen der Alkohole werden in erster Linie durch ein Proton unter Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung verbunden (Masse $2 M + 1$). Die Intensität der Dimeren vom Typ $2 M$ ist demgegenüber um etwa eine Zehnerpotenz kleiner.

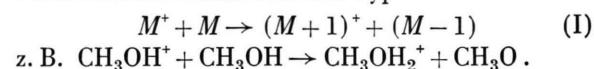
Bei Erhöhung der Feldstärke sinkt die Intensität der dimeren Ionen infolge des Felddissoziationseffektes stark ab.

Platinspitzen: An Platinspitzen werden ebenfalls dimere Alkoholionen, $2 M + 1$, in beträchtlichem Ausmaß gebildet. Bei niedriger Feldstärke kann ihre Intensität diejenige der Molekülionen M und $M + 1$ erreichen.

Messungen über dimere Alkoholionen an Gold-Spitzen liegen nicht vor. Es ist jedoch wegen der schwächeren Adsorption der Alkohole an Gold im Vergleich zum Platin anzunehmen, daß die relative Intensität der Dimeren bei gleichen Feldstärken wesentlich kleiner als an Platinspitzen ist. Hierauf deutet die verminderte Hydridionenkonzentration an Goldspitzen bei vergleichbaren Feldstärken hin (siehe nächsten Abschnitt).

2. a) Bildung von Hydrid-Ionen

Platindrähte: Auf der Oberfläche des feld-erzeugenden Platindrähtes befindet sich eine Adsorptions-Monoschicht von Alkoholmolekülen, die bei den höheren Alkoholen bei nicht zu hohen Feldstärken infolge des Felddissoziationseffektes^{9,10} von Multischichten überlagert wird. Da die Dichte in der Adsorptionsschicht groß ist im Vergleich zur Gasphase, ergibt sich eine große Wahrscheinlichkeit für Ionen-Molekülreaktionen vom Typ



¹¹ C. KEMBALL, Proc. Roy. Soc. London **190**, 117 [1947].

Da die Ionisierungswahrscheinlichkeit und Dichte der Alkoholmoleküle in der Gasphase klein im Vergleich zur Adsorptionsphase sind, entstehen die Ionen M^+ überwiegend in der Adsorptionsschicht. Benachbarte Alkoholmoleküle sind durch Wasserstoffbrücken verbunden und können nach Ionisation entsprechend Gl. (I) reagieren. – Tab. 2 zeigt, daß die Bildung der Hydrid-Ionen mit steigender Kettenlänge der Alkohole zunächst zunimmt.

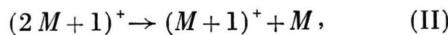
Propanol	n-Butanol	n-Pentanol	n-Hexanol
23	27	200	79

Tab. 2. Relative Intensität der Molekül-Hydridionen ($M+1$)⁺ von Alkoholen an Platindrähten. Intensität der Molekülionen (M)⁺ gleich 100.

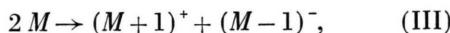
Beim Übergang vom n-Butanol zum n-Pentanol nimmt die relative Intensität der Hydrid-Ionen sprunghaft zu, in Analogie zur sprunghaften Zunahme der ($2M+1$)⁺-Ionen. Diese Intensitätserhöhung kann auf die oben diskutierte zweidimensionale Kondensation zurückgeführt werden. Die Abnahme der relativen Hydridionenintensität beim Hexanol ist durch die äußerst starke Abspaltung von Wasser bei diesem und den höheren Alkoholen bedingt (s. unten).

Mit steigender Feldstärke nimmt die relative Intensität der Hydrid-Ionen zugunsten der Molekülionen stark ab. Dies ist eine Folge des Abbaus der Adsorptionsschichten auf dem Feldionenemitter mit zunehmender Feldstärke.

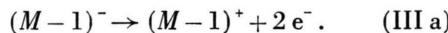
Außer durch Reaktion (I) können die Hydrid-Ionen auch durch folgende Prozesse gebildet werden:



d. h. Felddissoziation von dimeren Ionen; ferner durch die Reaktion



d. h. Felddissoziation eines neutralen Zwischenkomplexes in zwei entgegengesetzt geladene Partikel in einer kondensierten Multischicht nach Art der aus der Elektrochemie bekannten Eigendissoziation, die durch das elektrische Feld verstärkt wird¹⁰. Die nach Reaktion (III) entstandenen Ionen ($M-1$)⁻ werden an dem auf positivem Potential befindlichen Platindräht umgeladen:



Welcher der drei Prozesse (I), (II), (III) der häufigste ist, kann an Hand der vorliegenden Experimente nicht entschieden werden.

Platinspitzen: Zur Beschreibung der Alkohole an Platinspitzen sollen die Feldstärken durch drei Bereiche bezeichnet werden, die durch das Intensitätsverhältnis der Ionen der Masse 29 und 31 bzw. 28 und 31 charakterisiert sind. Bei sämtlichen Alkoholen zeigt es sich nämlich, daß sowohl an Platin- als auch an Goldspitzen das Intensitätsverhältnis I_{29}/I_{31} mit steigender Feldstärke zunimmt.

Folgende Definitionen werden gegeben:

„Niedrige“ Feldstärken: $I_{29}/I_{31} \leq 1,0$;

„Mittlere“ Feldstärken: $I_{29}/I_{31} > 2,0$;

„Hohe“ Feldstärken: $I_{28}/I_{31} > 1,0$.

Die Feststellung des Feldstärkebereiches an Hand dieser Definitionen kann nur mit Alkoholen vom n-Pentanol aufwärts erfolgen, bei denen das Verhältnis I_{29}/I_{31} bei konstanter Feldstärke nicht wesentlich vom Molekulargewicht abhängt. Anders liegen die Verhältnisse bei den niedrigeren Alkoholen n-Butanol, Propanol und Äthanol, bei denen in der genannten Reihenfolge I_{29}/I_{31} bei konstantem Feld stark abnimmt. Dies liegt daran, daß ohne Gegenwart eines elektrischen Feldes die Abspaltung von CH_2OH^+ -Ionen ($M=31$) aus den Alkoholen begünstigt ist, daß aber in Gegenwart eines elektrischen Feldes von einigen 10^7 V/cm die positive Ladung um so leichter zur C_2H_5 -Gruppe des Paraffinrestes verschoben wird, je länger das Alkoholmolekül ist. Die Verhältnisse sind ganz analog zu denen der Amine; sie wurden in Teil II ausführlicher diskutiert³.

Für n-Pentanol und n-Hexanol findet man bei mittleren Feldstärken Hydridionenintensitäten, die um etwa einen Faktor 5 und für n-Butanol um einen Faktor 2,5 größer als die Molekülionenintensitäten sind. Beim n-Octanol und n-Decanol sinkt die Hydridionenintensität auf etwa 1/3 der Molekülionenintensität ab, weil eine starke Wasserabspaltung aus den Hydridionen erfolgt.

Bei hohen Feldstärken an Platinspitzen ist die Hydridionenkonzentration vernachlässigbar klein.

Goldspitzen: An Goldspitzen wurden die FI-Massenspektren von n-Butanol, n-Pentanol und n-Hexanol untersucht. Bei allen drei Substanzen ist die relative Intensität der Hydridionen bei mittleren Feldstärken vernachlässigbar klein gegenüber der

jenigen der Molekülionen. Ursache ist die offensichtlich wesentlich schwächere Adsorption der Alkohole an Gold im Vergleich zum Platin. Wegen der schwächeren Wechselwirkung können die Alkohole durch das elektrische Feld von Goldspitzen leichter desorbiert werden. Damit entfällt die Voraussetzung für das Ablaufen von Reaktion (I), (II) und (III).

Bei wesentlich niedrigeren Feldstärken können sich jedoch stabile physikalisch adsorbierte Schichten bilden, die nicht wie bei höheren Feldstärken durch „Felddesorption“^{9, 12} entfernt werden. Die Intensität der Hydridionen übertrifft bei niedrigen Feldstärken – analog zu Platin spitzen bei mittleren Feldstärken – diejenige der Molekülionen etwa um einen Faktor 3 – 8 (s. Abb. 1 b).

Wegen der niedrigen Feldstärke ist jedoch die Molekülionengruppe $M+1$, M , $M-1$ weitaus die intensivste im Massenspektrum, während sie bei mittleren Feldstärken nur einige Prozent der Gesamtionenintensität ausmacht (Abb. 1 c).

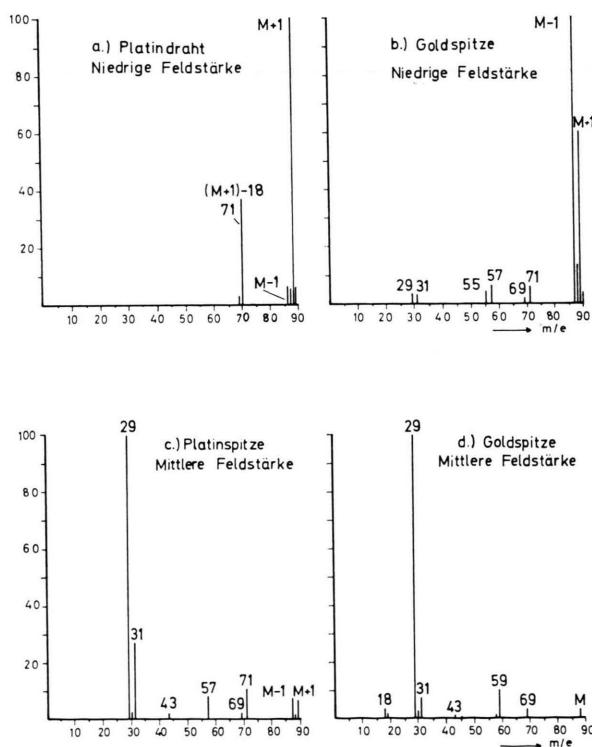


Abb. 1. FI-Massenspektren von n-Pentanol an verschiedenen FI-Emittoren im niedrigen und mittleren Feldstärkebereich. (Ionen mit relativen Häufigkeiten unter 1% und metastabile Ionen sind nicht eingezeichnet.)

¹² E. W. MÜLLER, Phys. Rev. **102**, 618 [1956].

2. b) Abspaltung von Wasserstoffatomen aus den Molekülionen

Platindrähte: Im FI-Massenspektrum sämtlicher Alkohole findet sich eine Massenlinie $M-1$ mit einer relativen Häufigkeit von einigen Prozent beim Propanol und mit zunehmender Häufigkeit bei zunehmender Kettenlänge der Alkohole (s. Tab. 3). Der Bildungsmechanismus wird im nachfolgenden Abschnitt behandelt.

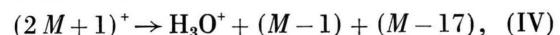
Propanol	n-Butanol	n-Pentanol	n-Hexanol
3,3	4,3	39,4	36,0

Tab. 3. Relative Intensität der Ionen $M-1$ von Alkoholen an Platindrähten. Intensität der Molekülionen (M)⁺ gleich 100.

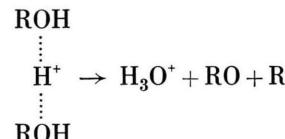
Beim n-Butanol tritt ferner eine Massenlinie $M-2$ mit einer relativen Intensität etwa 3% auf. Die Intensität dieser Linie liegt bei den übrigen Alkoholen an Platindrähten unter 1%.

Platinspitzen: Bei mittleren Feldstärken ist die relative Intensität der Ionen $M-1$ beim n-Pentanol und n-Hexanol etwa um eine Zehnerpotenz und beim n-Octanol und n-Decanol um einen Faktor 3 größer als die der Molekülionen. Bei Erhöhung der Feldstärke nimmt das Verhältnis I_{M-1}/I_M bei diesen Substanzen ab (s. Abb. 2 a, Feldstärke-abhängigkeit des n-Pentanol-Massenspektrums).

Folgende Prozesse können zur Bildung von $M-1$ -Ionen führen:



d. h.

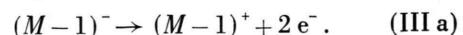


Anschließend an diese Wasserabspaltung aus den dimeren Ionen erfolgt Feldionisation der so gebildeten $(M-1)$ -Radikale.

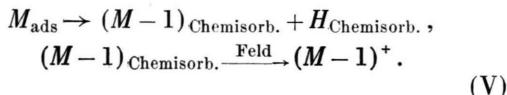
Außerdem können die $(M-1)^+$ -Ionen durch Feldionisation der nach Gl. (I) entstehenden $M-1$ -Radikale entstehen:



und ferner nach Gl. (III) $2M \rightarrow (M-1)^+ + (M-1)^-$ und anschließender Umladung der Ionen $(M-1)^-$ an der Platinspitze



Ein anderer Prozeß, der zur Bildung von $(M-1)^+$ -Ionen führt, ist:



Dieser Prozeß besteht in einer dissoziativen Chemisorption von Alkoholmolekülen und anschließender Felddesorption der adsorbierten $M-1$ -Radikale, wobei diese in den ionisierten Zustand übergehen.

INGRAM und GOMER¹³ sowie BLOCK¹⁴ zeigten mit Hilfe der Feldimpuls-Desorptionsmethode, daß beim Methanol bzw. Cyclohexan Reaktionen auftreten, die analog zum Prozeß (V) sind. Versuche über das Verhalten von Methanol und Äthanol an Wolfram- und Platinspitzen (s. letzter Abschnitt) ergaben eine Abnahme der $(M+1)^+$ -Ionen und eine starke Zunahme der $(M-1)^+$ -Ionen bei sehr hohen Feldstärken. Dies deutet darauf hin, daß bei den niedrigsten Alkoholen bei hohen Feldstärken Prozeß (V) dominiert. Weitere Feldimpulsexperimente könnten Aufschlüsse über die relative Bedeutung der Prozesse (I), (III), (IV) einerseits und (V) andererseits vermitteln.

Ein Hinweis darauf, daß bei den höheren Alkoholen ab n-Pentanol die erstgenannte Gruppe von Prozessen dominiert, liegt darin, daß mit steigender Feldstärke die relative Intensität der $(M-1)^+$ -Ionen ebenso zurückgeht wie die der $(M+1)^+$ -Ionen (s. Abb. 2 a).

Die relative Häufigkeit der Ionen $(M-2)^+$ ist nur beim Äthanol (s. letztes Kapitel) und beim Butanol beträchtlich; sie beträgt bei Butanol im mittleren Feldstärkebereich etwa 25%. Beim n-Pentanol und n-Hexanol beträgt die Intensität der Ionen nur wenige Prozent.

Es ist anzunehmen, daß eine katalytische Abspaltung von zwei H-Atomen an der Platinoberfläche zur Bildung der Ionen $M-2$ führt, da zwei aufeinanderfolgende Abspaltungen von H-Atomen durch Felddissoziation in der Gasphase zur Verbreiterung der Massenlinie $M-2$ führen müßte.

Eine gleichzeitige Abspaltung von zwei Radikalen aus einem Molekülion durch Felddissoziation in der Gasphase wird in der Regel nicht beobachtet.

Die Annahme einer katalytischen Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen bei den niedrigen Alkoholen wird auch dadurch gestützt, daß — wie oben

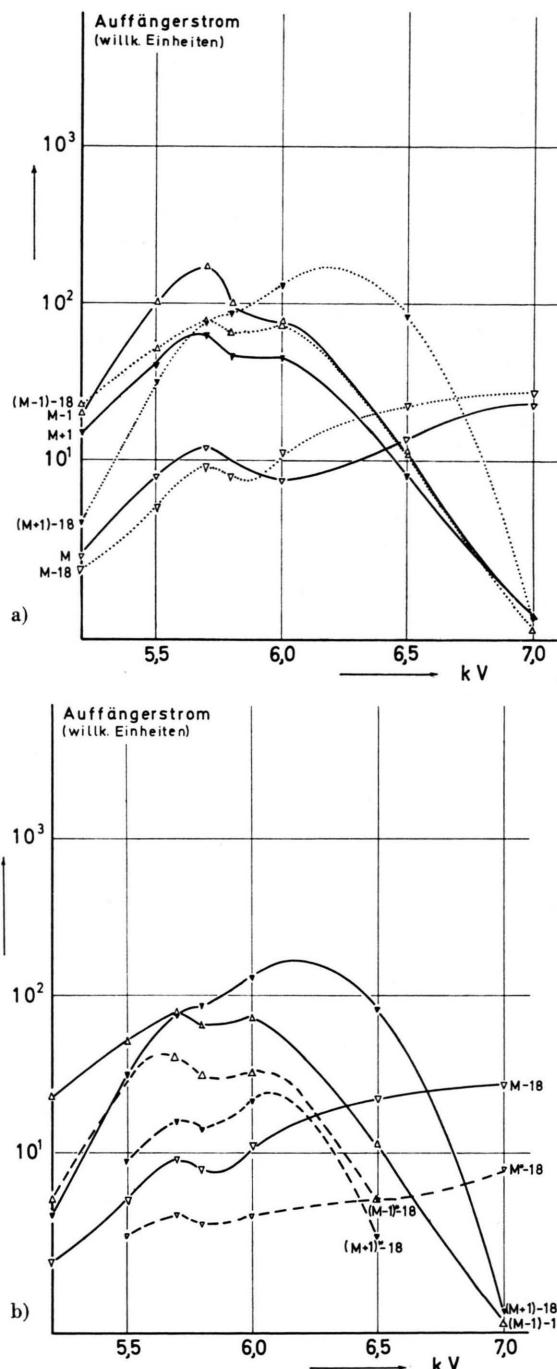


Abb. 2. Feldstärkeabhängigkeit der Intensität einiger Ionen aus dem FI-Massenspektrum des n-Pentanols. a) Vergleich der Ionen $M+1$, M , $M-1$ mit den durch schnelle Wasserabspaltung entstehenden Ionen $(M+1)-18$, $M-18$, $(M-1)-18$. b) Vergleich der durch schnelle und durch metastabile Wasserabspaltung entstehenden Ionen. (Die metastabilen Ausgangsionen sind durch einen Stern gekennzeichnet.)

¹³ M. G. INGRAM u. R. GOMER, Z. Naturforsch. **10 a**, 863 [1955].

¹⁴ J. BLOCK, Z. Phys. Chem. N.F. **39**, 169 [1963].

erwähnt – nach KEMBALL¹¹ die Kohlenwasserstoffreste von höheren Alkoholen ab n-Pentanol an Metallen (speziell Quecksilber) oberhalb eines kritischen Druckes senkrecht zur Oberfläche aufgerichtet sind. In diesem Zustand des Kohlenwasserstoffrestes entfällt die Möglichkeit zur dissoziativen Chemisorption unter Bildung von Molekülen $M - 2$. Bei den flach auf der Metalloberfläche aufliegenden Kohlenwasserstoffresten der niedrigen Alkohole ist hingegen ein solcher Chemisorptionsprozeß möglich. Voraussetzung für diese Art der Adsorption ist jedoch ein genügend geringer Druck, weil bei höherem Druck sich auch die Kohlenwasserstoffreste der kleineren Alkohole zur Verminderung ihres Platzbedarfes aufrichten.

Goldspitzen: Bei mittleren Feldstärken ist die relative Intensität der $M - 1$ -Ionen (ebenso wie die der $M + 1$ -Ionen) aus n-Pentanol und n-Hexanol an Goldspitzen vernachlässigbar klein. Bei niedrigen Feldstärken jedoch, bei denen sich eine stabile Adsorptionsschicht an Gold ausbilden kann, ist die Massenlinie $M - 1$ die intensivste im FI-Massenpektrum der Alkohole vom n-Butanol bis n-Hexanol. Bruchstückionen $M - 2$ treten sowohl bei niedrigen als auch bei mittleren Feldstärken beim Propanol und beim n-Butanol mit hoher relativer Häufigkeit (35–95%) auf, nicht jedoch beim n-Pentanol und n-Hexanol. Diese Ionen dürften, ebenso wie bei Platin spitzen, durch eine katalytische Reaktion an der Goldoberfläche entstehen.

3. a) Schnelle Abspaltung von Wasser aus den Molekülien M^+ , $(M + 1)^+$ und $(M - 1)^+$

Es ist aus den Elektronenstoß-Massenspektren von Alkoholen bekannt, daß die Abspaltung von Wasser aus den Alkohol-Molekülien ein relativ häufiger Prozeß ist.

Das gleiche gilt auch bei Feldionisation von Alkoholen. Man muß jedoch im Vergleich zur Elektronenstoß-Ionisation stärker den Unterschied zwischen schneller und langsamer (metastabiler) Abspaltung von Wasser aus den Alkoholionen unterscheiden. Als schnelle Abspaltung wird diejenige bezeichnet, die zu Bruchstücken führt, welche bei ihrer normalen Massenzahl (z. B. $M - 18$) im Massenspektrum erscheinen. Die Zeit für die Entstehung dieser Ionen nach der Feldionisation liegt bei 10^{-12} sec und ist damit um einige Zehnerpotenzen kürzer als bei Elektronenstoß-Ionisation.

Als langsamer oder metastabiler Zerfall der zu Bruchstückionen kleinerer scheinbarer Massenzahl m^* ,

$$m^* = m^2/M$$

(m Bruchstückionenmasse, M Molekülionenmasse) führt, wird üblicherweise der Zerfall nach voller Beschleunigung der Molekülionen bezeichnet. Die Zerfallszeit metastabiler Ionen liegt bei Elektronenstoß-Ionisation in der Größenordnung 10^{-6} sec. Bei Feldionisation umfaßt das Spektrum von Zerfallszeiten auch wesentlich kleinere Zeitwerte. Die Folge hiervon ist speziell bei den Alkoholen eine stark erhöhte Intensität der metastabilen Ionen.

Die hiermit zusammenhängenden Einzelheiten sollen nicht hier, sondern in einer späteren Veröffentlichung diskutiert werden, weil dabei die außerhalb der Themenstellung der vorliegenden Arbeit liegenden Probleme der Lebensdauerverteilung metastabiler Ionen näher behandelt werden sollen. Dort sollen auch die Reaktionsmechanismen, die zur schnellen oder langsamen Wasserabspaltung aus den Alkoholen führen, erörtert werden.

Platindrähte: Tab. 4 gibt die relativen Intensitäten der Ionen $(M + 1) - 18$ und $M - 18$ an Platindrähten wieder. (Man beachte, daß im Gegenatz zu Tab. 1 und 2 beim n-Pentanol nicht die Molekülionenintensität (M), sondern die Intensität der Linie $M + 1$ auf 100 normiert ist, weil letztere die intensivste im Spektrum des Pentanol ist.)

	Propanol	n-Butanol	n-Pentanol	n-Hexanol
$M + 1 - 18$	7,6	14,4	93,0	100
$M - 18$	3,7	1,2	9,2	12,5

Tab. 4. Relative Intensität der Ionen $(M + 1) - 18$ ⁺ und $(M - 18)$ ⁺ von Alkoholen an Platindrähten. Intensität der Molekülionen M^+ [beim n-Pentanol Intensität der Ionen $(M + 1)^+$ gleich 100].

Die Wasserabspaltung nimmt mit der Kettenlänge der Alkohole erheblich zu. Ferner ist die Abspaltung aus den Hydrid-Ionen $(M + 1)^+$ gegenüber derjenigen aus den Molekülionen M^+ bevorzugt.

Die relative Intensität der Ionen $(M - 1 - 18)^+$ ist bei Verwendung von Platindrähtemittern nicht genau bestimmbar, da sie von einem breiten Ausläufer der Massenlinie $M - 18$ überlagert ist, welcher auf Wasserabspaltung aus M^+ im Übergangsgebiet zwischen schnellen und metastabilen Zerfällen zurückgeht. Die Intensität dieser Ionen ist jedoch erheblich kleiner als die der $(M - 18)^+$ -Ionen.

Platinspitzen: Die relative Intensität der Ionen $(M+1-18)^+$ und $(M-1-18)^+$ ist an Platinspitzen bei mittleren Feldstärken beträchtlich; sie kann z. B. bei den erstgenannten, aus Pentanol entstehenden Ionen bei einer optimalen Feldstärke 35% erreichen. Die relative Intensität der Ionen $(M-18)^+$ ist demgegenüber bei den Alkoholen bis zum n-Hexanol hinauf wesentlich kleiner (wenige Prozent).

Mit steigender Feldstärke sinken jedoch die Intensitäten der Ionen $(M+1-18)^+$ (Abb. 2 a). Daß die Intensitäten der Ionen $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$ in gleicher Weise mit der Feldstärke absinken, ist ein Hinweis darauf, daß die Ionen $(M+1-18)^+$ bzw. $(M-1-18)^+$ nicht durch Abspaltung einer OH-Gruppe aus M^+ unter Bildung von $(M-17)^+$ bzw. durch gleichzeitige Abspaltung von H und H_2O aus M^+ unter Bildung von $(M-19)^+$ entstehen, sondern durch Wasserabspaltung aus $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Reaktionsmechanismen kann aus der Betrachtung der metastabilen Ionen gewonnen werden (s. nächsten Abschnitt).

Goldspitzen: Die Massenlinien, die der Wasserabspaltung aus Alkoholen an Goldspitzen entsprechen, waren nicht gut reproduzierbar. Jedoch dürften die Verhältnisse ähnlich wie bei Platinspitzen liegen, wie aus dem Erscheinen der Linien $(M+1-18)^+$ und $(M-1-18)^+$ sowie der entsprechenden intensiven Linien $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$ im Spektrum des n-Pentanols an Goldspitzen ersichtlich ist (Abb. 1 b).

3. b) Langsame (metastabile) Abspaltung von Wasser aus den Molekülen M^+ , $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$

Die Ergebnisse an **Platindrähten** sollen in der oben erwähnten späteren Publikation eingehend diskutiert werden. Für **Goldspitzen** gilt ana-

log das im letzten Abschnitt gesagte. Daher soll sich die Diskussion hier auf die Ergebnisse an Platinspitzen beschränken.

Platinspitzen: Ein Beweis dafür, daß die im letzten Abschnitt beschriebenen Ionen durch Wasserabspaltung aus den Ionen $(M+1)^+$, M^+ und $(M-1)^+$ entstehen, liegt in folgenden Ergebnissen:

a) Es entstehen metastabile Ionen mit scheinbaren Massen, die den Prozessen $(M+1)^+ - 18$, $M^+ - 18$ und $(M-1)^+ - 18$, nicht aber $M^+ - 17$ oder $M^+ - 19$ entsprechen.

b) Bei mittleren Feldstärken sind die Intensitäten der metastabilen Ionen $(M+1-18)^+_{meta}$ und $(M-1-18)^+_{meta}$ wesentlich größer als die der Ionen $(M-18)^+_{meta}$, ganz in Übereinstimmung mit dem Intensitätsverhältnis der Ionen $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$ zu den Ionen M^+ (s. Abb. 2 b).

c) Die Feldstärkeabhängigkeit der metastabilen Ionen $(M+1-18)^+_{meta}$, $(M-18)^+_{meta}$ bzw. $(M-1-18)^+_{meta}$ entspricht etwa der Feldstärkeabhängigkeit der durch schnelle Wasserabspaltung entstehenden Ionen $(M+1-18)^+$, $(M-18)^+$ bzw. $(M-1-18)^+$ (Abb. 2 b).

4. Abspaltung von Alkylionen und $(CH_2)_nOH^+$ -Ionen aus den Molekülien

Platindrähte: Von den Felddissoziationsprozessen, die zur Bildung von Ionen unterhalb der Masse $M-18$ führen, sind am wichtigsten diejenigen, bei denen Alkylionen und $(CH_2)_nOH^+$ -Ionen entstehen. Die übrigen Dissoziationsprozesse sind bei niedrigen und mittleren Feldstärken von untergeordneter Bedeutung. Tab. 5 gibt die relativen Häufigkeiten der genannten Ionen wieder.

Mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole nimmt bei konstanter Feldstärke die Intensität der in Tab. 5 aufgeführten Bruchstückionen zu. Bei den höheren Alkoholen treten neben den Hauptfragmen-

m/e	Formel	Propanol	n-Butanol	n-Pentanol	n-Hexanol
71	C_5H_{11}				6,8
59	C_3H_6OH			1,6	6,1
57	C_4H_9			4,0	7,1
45	C_2H_4OH			2,3	34,0
43	C_3H_7			4,7	13,0
31	CH_2OH	0,4	1,0	7,0	5,4
29	C_2H_5	0,4	0,5	17,5	26,0

Tab. 5. Relative Intensität der aus Alkoholen an Platindrähten gebildeten Alkyl- und $(CH_2)_nOH^+$ -Ionen. Intensität der Molekülien M^+ [beim n-Pentanol Intensität der Ionen $(M+1)^+$] gleich 100.

ten $C_2H_5^+$ und CH_2OH^+ noch Fragmente $C_nH_{2n+1}^+$ und $(CH_2)_nOH^+$ auf, deren Häufigkeit in der Regel mit steigendem n abnimmt.

Platinspitzen: Bei mittleren Feldstärken sind die Bruchstückionen $C_2H_5^+$ oder CH_2OH^+ die weitaus häufigsten im FI-Massenspektrum der Alkohole an Platinspitzen. Beim n-Propanol und n-Butanol sind bei konstanter Feldstärke die CH_2OH^+ -Ionen ($m=31$) um etwa einen Faktor 3 häufiger als die $C_2H_5^+$ -Ionen ($m=29$).

Mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole und steigender Feldstärke nimmt das Intensitätsverhältnis $I(C_2H_5^+)/I(CH_2OH^+)$ stark zu (s. Abb. 3).

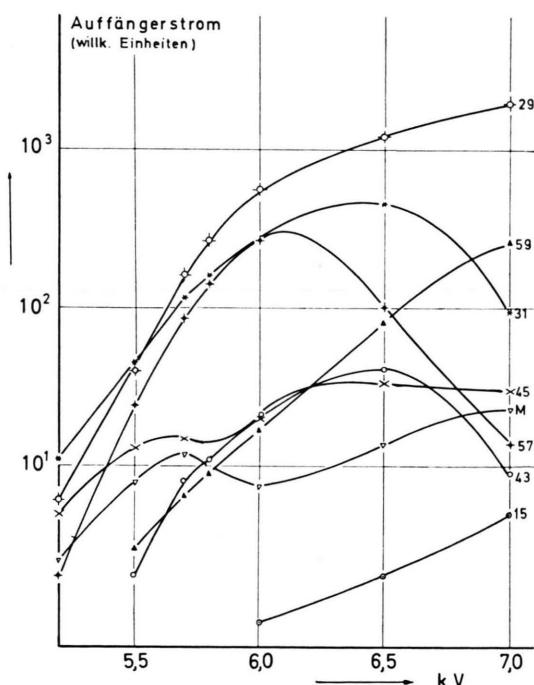


Abb. 3. Feldstärkeabhängigkeit der Intensität einiger Ionen aus dem FI-Massenspektrum des n-Pentanols. (Zahlenwerte rechts in der Figur: Massenzahlen der Bruchstückionen.)

Die Ursache beider Effekte liegt darin, daß die Hydroxylgruppe der Alkohole an der Platinoberfläche adsorbiert ist und die positive Ladung des Molekülions mit steigender Feldstärke und Kettenlänge von der Hydroxylgruppe zum senkrecht zur Platinoberfläche orientierten Kohlenwasserstoffrest verschoben wird. Die Einzelheiten dieses Effektes sind ganz analog denen der bei Abspaltung von $CH_2NH_2^+$ - und $C_2H_5^+$ -Ionen aus Aminen auftretenden Effekte. Sie sind in Teil II dieser Serie ausführlicher diskutiert.

Goldspitzen: Bei mittleren Feldstärken ist – ebenso wie bei Platinspitzen – das $C_2H_5^+$ -Bruchstückion das intensivste im Spektrum der Alkohole oberhalb n-Pentanol (Abb. 1 d). Die Intensität der CH_2OH^+ -Ionen liegt um einen Faktor 5–10 niedriger. Bei niedrigen Feldstärken ist sowohl die Absolutintensität aller Fragmente, als auch das Intensitätsverhältnis der $C_2H_5^+$ - zu den CH_2OH^+ -Ionen stark vermindert.

5. Bildung von H_3O^+ und H_2O^+

Die relative Intensität der H_3O^+ - bzw. H_2O^+ -Ionen im FI-Massenspektrum der Alkohole an Platindrähten ist unbedeutend; sie liegt bei etwa 0,5 bzw. 0,05%.

Bei Benutzung von Platinspitzen liegt im mittleren Feldstärkebereich die relative Intensität der H_3O^+ - bzw. H_2O^+ -Ionen bei einigen Prozent. Sie ist erheblich höher, als es der Wasserkonzentration aus dem Restgas entspricht. Die Wasserionen entstehen also durch Feldionisation des aus den Alkoholen abgespaltenen neutralen Wassers. Die H_3O^+ -Ionen sind etwa doppelt so häufig wie die H_2O^+ -Ionen.

Im Bereich hoher Feldstärken wird das H_2O^+ -Ion das intensivste im Spektrum des n-Butanols und n-Pentanols. Es ist dann etwa doppelt so häufig wie das H_3O^+ -Ion. Auch im FI-Massenspektrum des reinen Wassers wird eine Zunahme des Verhältnisses H_2O^+/H_3O^+ mit zunehmender Feldstärke beobachtet. Sie ist auf den Abbau der zur Bildung der H_3O^+ -Ionen erforderlichen Multischichten auf dem Feldionenemitter zurückzuführen.

6. Sonstige Dissoziationsprozesse bei sehr hohen Feldstärken

Bei sehr hohen Feldstärken werden an Platinspitzen CH_3^+ -Ionen mit großer Häufigkeit gebildet (Abb. 4). Dies ist auf die Ladungsverschiebung zum spitzenfreien Ende des Paraffinrestes in sehr hohen elektrischen Feldern zurückzuführen². Beim n-Hexanol wird unter diesen Verhältnissen die CH_3^+ -Massenlinie die intensivste im Massenspektrum.

Ferner geht in diesem hohen Feldstärkebereich die relative Intensität der $C_2H_5^+$ -Ionen zurück zu Gunsten der $C_2H_4^+$ -Ionenintensität (Masse 28), welche etwa 50% beim Butanol, Pentanol und Hexanol erreicht.

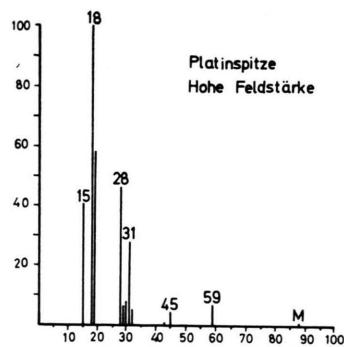


Abb. 4. FI-Massenspektren des n-Pentanols an einer Platin spitze bei sehr hoher Feldstärke. (Die Feldstärke ist wesentlich höher als es dem oberen Grenzwert von Abb. 3 entspricht. Die metastabilen Ionen sind nicht eingezeichnet.)

FI-Massenspektren isomerer Alkohole

Wie oben erwähnt, wurden die wichtigsten der bei Feldionisation von Alkoholen auftretenden Gesetzmäßigkeiten aus den FI-Massenspektren der unverzweigten, primären Alkohole abgeleitet.

Die zu diesen Alkoholen isomeren Verbindungen wurden weniger ausführlich untersucht. Es sollen hier jedoch ganz kurz die Spektren einiger dieser Verbindungen zur Erläuterung des Isomerieverhältnisses diskutiert werden.

In Abb. 5 sind die wichtigsten Dissoziationsprozesse schematisch dargestellt. Die Alkohole werden nur durch das Kohlenstoffgerüst und die Hydroxylgruppe charakterisiert. Die Spaltung der C—OH-Bindung in den schematischen Skizzen sagt nichts über den Mechanismus der Dissoziation aus. [Die möglichen Mechanismen, z. B. Wasserabspaltung aus

den Ionen $(M+1)^+$, wurden oben besprochen und sind sinngemäß auf die isomeren Verbindungen zu übertragen.]

Ebenso wie bei den früheren Untersuchungen zeigte es sich, daß die Fragmentierungswahrscheinlichkeit an den Kohlenstoffatomen mit verzweigter Bindung stark erhöht ist. Das Massenspektrum des 3-Butanols, der am stärksten verzweigten unter den untersuchten Verbindungen, besteht praktisch nur aus einer einzigen Massenlinie $M-15$ (und der zugehörigen Isotopenlinie); die relative Intensität der Molekülionen ist vernachlässigbar klein (<0,1%).

FI-Massenspektren von Methanol, Äthanol und Propanol an Wolfram- und Platinspitzen

Die Reproduzierbarkeit der FI-Massenspektren ist bei den untersten Gliedern der homologen Reihe von Alkoholen wegen der erforderlichen hohen Ionisierungsfeldstärke schlechter als bei den höheren Alkoholen, insbesondere bei Verwendung von Wolframspitzen. Bei hohen Feldstärken tritt in Gegenwart von Alkoholen eine starke „Feldkorrosion“⁶ der Wolframspitzen ein, die zu einer raschen Vergrößerung des Krümmungsradius der Spitze und somit bei konstantem Spitzenzpotential zu einem Absinken der Feldstärke führt. Es wurden daher nur orientierende Versuche mit Methanol, Äthanol und n-Propanol an Wolfram- und Platinspitzen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt. In die Tabelle wurden außerdem der Vollständigkeit halber noch eine Vergleichsmessung von Äthanol an einem Platindraht aufgenommen.

Ergebnisse für Methanol

Wegen der eben erwähnten raschen Abstumpfung der Wolframspitzen wurden nur Messungen bei sehr niedriger Feldstärke durchgeführt. Die dimeren Ionen des Methanols, $(2M+1)^+$, sind unter diesen Bedingungen die intensivsten im Massenspektrum. Ihre große Intensität ist ferner durch die stärkere Adsorption des Methanols an Wolfram und die damit verbundene Dichteerhöhung an der Spitzenoberfläche bedingt. Die $(M+1)^+$ -Ionen sind intensiver als die Molekülionen M^+ .

Bei hohen Feldstärken sinkt nach INGRAM und GOMER¹³ die relative Intensität der $(M+1)^+$ -Ionen auf den Wert ab, der etwa dem natürlichen Isotopenverhältnis entspricht. Die Intensität der $(M-1)^+$ -Ionen $(\text{CH}_3\text{O})^+$ steigt hingegen bis zur Größenord-

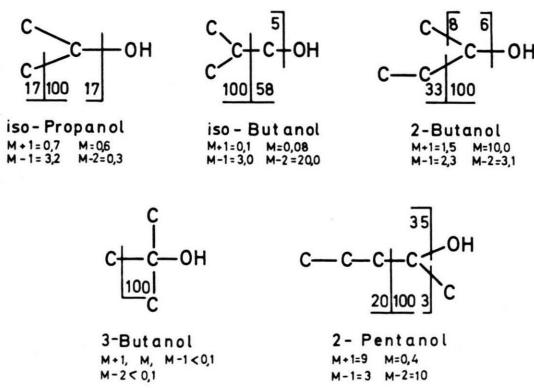


Abb. 5. Die wichtigsten Spaltprozesse bei der Feldionisation einiger isomerer Alkohole an Platinspitzen. Die Zahlenwerte bedeuten die relativen Häufigkeiten der jeweils durch einen Spaltungsprozeß entstehenden Bruchstückionen.

Methanol						Äthanol						Propanol					
Massen	Formel	Wo-Spitze	Pt-Draht-niedr. Feld	Pt-Spitze-mittl. Feld	Pt-Spitze-hohes Feld	Massen	Formel	Wo-Spitze	Pt-Draht-niedr. Feld	Pt-Spitze-mittl. Feld	Pt-Spitze-hohes Feld	Massen	Formel	Wo-Spitze	Pt-Spitze-mittl. Feld	Pt-Spitze-hohes Feld	
65	$2M + 1$	100	—	—	—	93	$2M + 1$	8,1	—	—	—	61	$M + 1$	50	—	—	
33	$M + 1$	60	20	3,8	—	47	$M + 1$	100,0	25	9	—	60	M	27	2	—	
32	M	32	100	100*	—	46	M	5,1	100	100	—	59	$M - 1$	7	—	—	
31	$M - 1$	2	4	80	—	45	$M - 1$	3,1	10	21	—	58	$M - 2$	19	—	—	
30	$M - 2$	—	1,5	—	—	44	$M - 2$	0,8	17	12	—	45	$C_2H_5O^+$	12	1,5	—	
						31	CH_3O^+	0,7	9	30	—	44	$C_2H_5^+$	3	—	—	
						29	$C_2H_5^+$	7,0	1,5	6	—	43	$C_3H_7^+$	27	1,5	—	
						19	H_3O^+	0,9	1	44	—	42	—	9	—	—	
						18	H_2O^+	0,01	2	64	—	31	CH_3O^+	100	100	—	
						15	CH_3^+	—	—	11	—	29	$C_2H_5^+$	12	39	—	

Tab. 6. FI-Massenspektren von Methanol, Äthanol und n-Propanol an Platin- und Wolframspitzen bzw. Platindrähten.
(Nur die wichtigsten Ionen sind aufgeführt.)

nung der Intensität der Molekülionen an. Nach INGHRAM und GOMER stammt das CH_3O^+ -Ion aus einer am Wolframoxid chemisorbierten Schicht; dies ist daraus ersichtlich, daß die Massenlinie des Molekülionen zu kleineren Massen hin verbreitert ist, die des CH_3O^+ -Ions jedoch nicht. Aus der Linienform lassen sich Schlüsse auf den Entstehungsort der Ionen ziehen¹³. Ob das Ion der Masse 31 die Struktur CH_3O^+ oder CH_3OH^+ hat, kann durch Versuche mit deuteriertem Methanol entschieden werden.

Bei Methanol an Platin spitzen liegen bei hohen Feldstärken die Verhältnisse ähnlich. Die Intensität der CH_3O^+ -Ionen steigt sehr stark mit der Feldstärke an. Es sind jedoch sowohl die Massenlinie der CH_3OH^+ -Ionen, als auch der CH_3O^+ -Ionen zu kleineren Massen hin verbreitert (Abb. 6).

Bei extrem hohen Feldstärken werden die Methanolmoleküle relativ weit vor der Spitze ionisiert. Durch die damit verbundene Energieunschärfe erstreckt sich die Molekülionen-Massenlinie ($m/e = 32$) über mehrere Masseneinheiten (Abb. 6 a). Die relative Intensität der Massenlinie $M + 1$ ist klein, weil Adsorptionsschichten, die zur Bildung von Hydrid-Ionen führen könnten, durch das hohe Feld desorbiert werden. Infolge des Feldkorrosionseffektes⁶ schwankt die Ionenintensität relativ stark. Die Korrosion führt zu einer raschen Abstumpfung der Platin spitze; bei konstant gehaltener Spannung sinkt die Feldstärke an der Emissionsspitze daher nach einigen Minuten merklich. Abb. 6 b zeigt das Methanolspektrum einige Minuten nach Aufnahme von Spektrum a) an derselben Platin spitze. Wegen der Felderniedrigung tritt erneut eine Bildung von Ad-

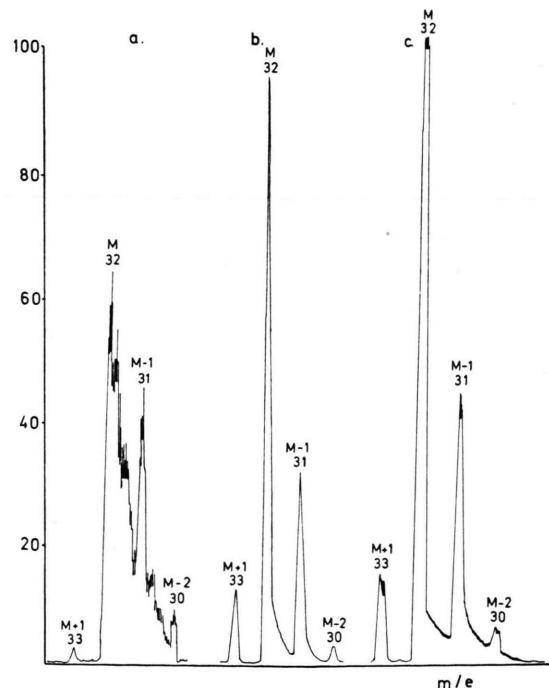


Abb. 6. FI-Massenspektrum von Methanol an Platin spitzen.
a) Extrem hohe Feldstärke; b) Etwas niedrigere Feldstärke, dieselbe Spitze wie bei a); c) Feldstärke vergleichbar mit Messung b), jedoch andere Platin spitze.

sorptionsschichten auf, und die relative Intensität der Massenlinie $M + 1$ steigt dementsprechend an. Um zu zeigen, daß die Verbreiterung der Massenlinie $M - 1$ nicht durch eine zufällige Eigenheit der verwendeten Spitze bedingt ist, wurde das gleiche Spektrum an einer anderen Platin spitze gemessen (Abb. 6 c). Auch hier wurde eine Verbreiterung der

Massenlinie $M - 1$ beobachtet. Hieraus muß man den Schluß ziehen, daß an Platinspitzen nur ein gewisser Bruchteil der CH_3O^+ -Ionen durch dissoziative Chemisorption entsteht, ein anderer Teil aber durch Felddissoziation in der Gasphase, unter Abspaltung eines H-Atoms aus dem Molekülion. Versuche an n-Paraffinen zeigten, daß bei sehr hohen Feldstärken ein analoger Prozeß möglich ist².

Die Peakform der Ionen $(M + 1)^+$ (Masse 33), die nur an der Spitzenoberfläche entstehen können, ist vollkommen scharf.

Ergebnisse für Äthanol

Bei der Untersuchung von Äthanol an einem Platinraht war die Feldstärke so niedrig, daß die Hydridionen-Massenlinie die intensivste im Spektrum war. Die Intensität der C_2H_5^+ -Ionen im Äthanol-Spektrum ist erhöht im Vergleich zum Propanol- und Butanol-Spektrum, weil diese durch Wasserabspaltung aus den $(M + 1)^+$ -Ionen entstehen.

An Wolfram- und Platinspitzen werden Ionen $(M - 2)^+$ mit relativ großer Häufigkeit gebildet. Sie entstehen wahrscheinlich durch Abspaltung von zwei chemisorptiv gebundenen H-Atomen aus dem neutralen Äthanol und anschließende Feldionisierung der desorbierten $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$ -Moleküls.

An Platinspitzen erfolgt bei hohen Feldstärken eine intensive Bildung von H_3O^+ - und H_2O^+ -Ionen. Auch die Intensität der CH_3^+ -Ionen kann — ebenso

wie bei den höheren Alkoholen — bei hohen Feldstärken beträchtlich werden.

ROBERTSON und VINEY¹⁵ berichteten über FI-Massenpektren von Methanol und Äthanol an scharfen Stahlklingen. Das $(M + 1)^+/M^+$ -Intensitätsverhältnis ist ähnlich wie bei den hier beschriebenen Versuchen an Wolframspitzen. Sonstige Unterschiede in den Massenspektren sind auf das unterschiedliche Adsorptionsverhalten und die Mikrofeldstärkeverteilung an Wolframspitzen bzw. Stahlklingen zurückzuführen.

Ergebnisse für Propanol

Die Ergebnisse weniger orientierender Messungen an Propanol sind in Tab. 6 angegeben. An Wolframspitzen hat die Molekülionengruppe $M + 1, M, M - 1$ die für niedrige Feldstärken charakteristische Intensitätsverteilung. Auch die bei den anderen Alkoholen beobachteten Prozesse der Abspaltung von zwei H-Atomen bzw. eines H_2O -Moleküls aus den M^+ - bzw. $(M + 1)^+$ -Ionen treten mit relativ großer Häufigkeit auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit durch finanzielle Unterstützung.

¹⁵ A. J. B. ROBERTSON u. B. W. VINEY, Advances in Mass Spectrometry, Vol. III, Pergamon Press, London 1965.