

ausgezeichnet. Darüber hinaus wird die Übereinstimmung systematisch schlechter (Abweichung bis 20%). Im Abschnitt 1 heißen die Reliefvektoren $\text{Cu}(m\text{v} + n\text{w})/\text{Cu}_2\text{O}(m\text{v} + n\text{v}')$, der Ketten-Fehlpaß in den Grundebenen ist 18 und 1%; während im Abschnitt zwischen (111) und (110) die Reliefvektoren $\text{Cu}(m\text{v} + n\text{r})/\text{Cu}_2\text{O}(m\text{v} + n\text{w})$ heißen und der Ketten-Fehlpaß +18 und -16% beträgt, also größer ist als in Abschnitt 1. Ob die schlechtere Übereinstimmung hieran liegt oder daran, daß der Kristall in der Nähe von (110) nicht die erwarteten atomaren Facetten bildet, kann noch nicht entschieden werden. Außerdem muß man bedenken, daß auf (110) und in seiner Nähe im allgemeinen der parallele Aufwuchs gefunden wird und nur ausnahmsweise der hier betrachtete antiparallele (siehe Abb. 1).

Für den parallelen Aufwuchs sind die drei genannten Forderungen selbstverständlich stets erfüllt. Der Kettenfehlpaß in den Kontaktebenen und auch in den Grundebenen ist 18%. Der antiparallele Aufwuchs ist ihm gegenüber bevorzugt, wenn der Kettenpaß deutlich besser ist (Fehlpaß kleiner als 10%, vgl. Tab. 2) und wenn außerdem die beiden Reliefbedingungen erfüllt sind.

Die Forderung 1 ist auch in den Forderungen 2 und 3 enthalten. Für den praktischen Gebrauch ist es aber bequem, sie beizubehalten.

Setzt man die Parallelität der $\langle 110 \rangle$ -Ketten in den Kontaktflächen voraus, dann ist mit den drei beschriebenen Bedingungen die ganze Mannigfaltigkeit der Epitaxie von Cu_2O auf Cu auf dem $\langle 110 \rangle$ -Zonenkreis deutbar.

Negative Ionen durch Elektronenstoß an einigen organischen Schwefelverbindungen

K. JÄGER und A. HENGLEIN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforschg. 21 a, 1251—1259 [1966]; eingegangen am 25. März 1966)

Negative ion formation by electron impact has been studied in hydrogen sulphide, methylmercaptan, phenylmercaptan, benzylmercaptan, allylmercaptan, dimethylthioether, dimethyldisulphide and diallyldisulphide. Appearance potentials, ionization efficiency curves and the kinetic energies of negative ions were measured by using a Fox ion source. The energies of various dissociative electron capture processes are discussed and electron affinities of some radicals of the types RS and RS_2 are derived. Two chemical reactions of the CH_2S^- ion with dimethyldisulphide have been detected.

Bei Elektronenstoßversuchen an Schwefelwasserstoff, Merkaptanen, organischen Disulfiden und Sulfiden im Massenspektrometer sind meist positive Ionen beobachtet worden¹⁻³. Lediglich im Falle des Schwefelwasserstoffs hat man SH^- - und S^- -Ionen gefunden⁴. Im folgenden wird über die Bildung negativer Ionen aus einigen organischen Schwefelverbindungen berichtet. Diese Untersuchungen erfolgten im Zusammenhang mit strahlenchemischen Experimenten über die Reaktionen freier Elektronen mit Schwefelverbindungen in organischen Gläsern bei tiefer Temperatur⁵. Es war dabei von Interesse, relative Wirkungsquerschnitte bzw. Geschwindig-

keitskonstanten für die Elektronenreaktionen in der Gasphase und im kondensierten Zustand zu vergleichen. Ferner war es wichtig, Auftrittspotentiale negativer Ionen zu messen, weil unter jenen Bestrahlungsbedingungen nur Elektronenreaktionen mit geringer Aktivierungsenergie ablaufen können.

Methodisches

Die Untersuchungen wurden mit einem CH 4-Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, und einer von derselben Firma gelieferten Fox-Ionenquelle⁶ durchgeführt. Zur Eichung der Energie der

¹ C. A. McDowell u. B. G. Cox, J. Chem. Phys. **20**, 1496 [1952]; **22**, 946 [1954].

² J. L. Franklin u. H. E. Lumpkin, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1023 [1952].

³ B. G. Hobrock u. R. W. Kiser, J. Phys. Chem. **66**, 1648 [1962].

⁴ K. Kraus, Z. Naturforschg. **16 a**, 1378 [1961].

⁵ J. Wendenburg, H. Möckel, A. Granzow u. A. Henglein, Z. Naturforschg. **21 b**, im Druck.

⁶ R. E. Fox, W. M. Hickam, D. J. Grove u. T. Kjeldaa, Rev. Sci. Instr. **26**, 1101 [1955].



stoßenden Elektronen dienten zwei wohlbekannte Aufttrittspotentiale: $AP(SF_6^-)$ aus $SF_6 + e^-$ bei praktisch Null eV⁷ und $AP(O^-)$ aus $CO + e^-$ bei 9,55 eV⁴. Die Einstellung der Energieskala erfolgte jeweils so, daß durch geeignete Wahl der Elektronenblendenspannungen in der Fox-Ionenquelle das richtige Aufttrittspotential des Eichgases erreicht wurde. In Abb. 1 findet man die Aufttrittspotentiale einer Reihe von Ionen aus verschiedenen Schwefelverbin-

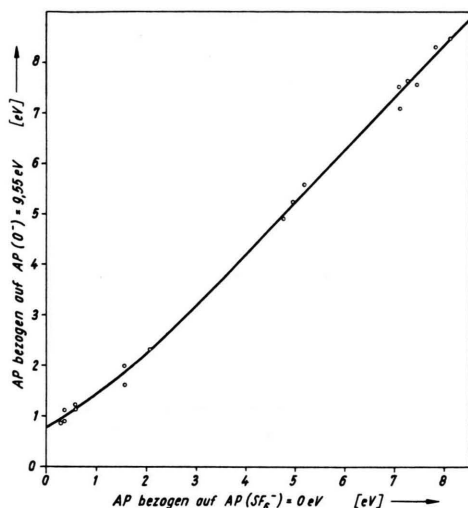


Abb. 1. Auftragung des an $AP(O^-) = 9,55$ eV angeschlossenen Aufttrittspotentials gegen das an $AP(SF_6^-) = 0$ eV angeschlossene Aufttrittspotential für verschiedene Ionen.

dungen, und zwar auf der Abszisse den Wert für Eichung mit SF_6^- und auf der Ordinate den für Eichung mit O^- . Das gegen CO gemessene Aufttrittspotential ist bei höheren Energien immer um einige Zehntel eV größer als das gegen SF_6 gemessene. Besonders groß werden die Abweichungen bei kleinen Energien, wie die hier stark zunehmende Krümmung der Kurve zeigt. Da die Aufttrittspotentiale nicht negativ werden können, halten wir die Eichung der Energieskala mit $AP(O^-) = 9,55$ eV nicht für zuverlässig. Alle in dieser Arbeit angegebenen Aufttrittspotentiale wurden deshalb an $AP(SF_6^-) = 0$ eV angeschlossen.

An Hand von Abb. 2, in der die wichtigsten Blenden im Ionenstrahlengang dargestellt sind, erkennt man, wie die kinetische Energie der negativen Ionen

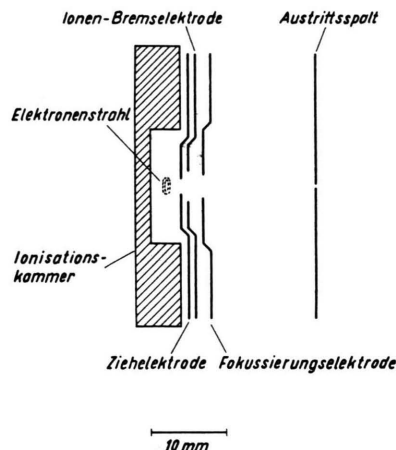
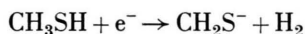


Abb. 2. Schematische Darstellung des Ionenblendensystems in der Fox-Ionenquelle.

bestimmt wurde. Die in der Ionisierungskammer durch Elektronenstoß erzeugten Ionen wurden mittels eines schwachen elektrischen Ziehfeldes herausgezogen und passierten ein System von Fokussierungs- und Beschleunigungselektroden. Die Potentialdifferenz zwischen dem auf Masse liegenden Austrittsspalt der Ionenquelle und der Ionisierungskammer betrug +3 kV, das Potential der Fokussierungselektrode war auf etwa +40 V eingestellt. Bei der Aufnahme von Ionisationsausbeutekurven wurden die Elektronenbeschleunigungs- und Ionenziehelektrode mit zeitlich gegeneinander versetzten Rechteckspannungsimpulsen betrieben (Frequenz: etwa 140 kHz, Ziehspannung: 5–7 V). Bei Bestimmung der kinetischen Energie der Ionen wurde die Spannung zwischen Ziehelektrode und Ionisierungskammer auf Null Volt eingestellt und an eine zusätzlich in den Ionenstrahlengang eingefügte Bremsselektrode (vgl. Abb. 2) eine variierbare negative Gleichspannung gelegt. Der Elektronenstrom (0,2 bis 0,4 μA) war hierbei ungepulst, jedoch erfolgte wie beim normalen Fox-Betrieb eine Messung der Ionenstromdifferenz, wobei die Spannungsänderung an der Bremsselektrode im Elektronenweg 0,15 Volt betrug. Beim Ziehelektrodenpotential Null Volt gelangten noch genügend viel Ionen aus der Ionisierungskammer heraus, vermutlich unter dem Einfluß schwacher Kontaktpotentiale zwischen der Kammer und der Ziehelektrode. Die Messung des Ionenstroms erfolgte über einen mehrstufigen Sekundärelektronenvervielfacher vom ALLEN-Typ, dessen Gesamtverstärkung etwa 10^6 betrug. Abb. 3 zeigt eine typische Kurve für die Abhängigkeit der Intensität des CH_2S^- -Ions

⁷ W. M. HICKAM u. D. BERG, J. Chem. Phys. **29**, 517 [1958].

aus dem dissoziativen Einfang



vom Potential der Ionen-Bremselektrode. Diese Kurve wurde als Standard-Kurve für ein Ion der kinetischen Energie Null zur Eichung der Energie-

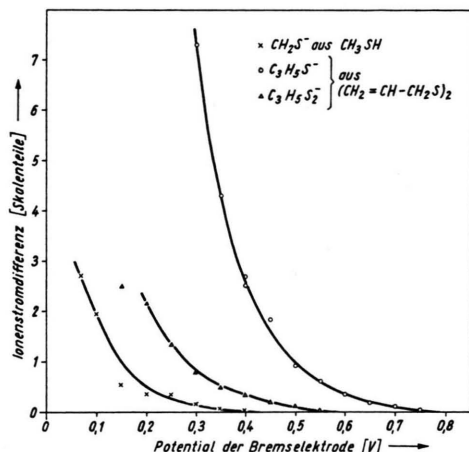


Abb. 3. Ionenstromdifferenz in Abhängigkeit vom Potential der Ionenbremselektrode für CH_2S^- aus $\text{CH}_3\text{SH} + e^-$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}^-$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2^-$ aus $(\text{C}_3\text{H}_5\text{S})_2 + e^-$.

skala benutzt, weil bei diesem Einfangprozeß ein neutrales Bruchstück entsteht, dessen Masse im Vergleich zur Masse des Ions so klein ist, daß es eine eventuell vorhandene kinetische Energie des Zerfallsprozesses praktisch allein übernimmt. In Abb. 3 findet man außerdem zwei Kurven für die Ionen der Massen 73 und 105, die durch Elektroneneinfänge in Diallyldisulfid gebildet werden. Beide Kurven sind gegenüber der Standardkurve nach rechts verschoben, was auf eine gewisse Bewegungsenergie dieser Ionen hinweist. Die Differenz der Energien, bei denen eine Kurve im Vergleich zur Standardkurve in die Abszissenachse einmündet, wird als kinetische Energie des betreffenden Ions betrachtet. Die Genauigkeit dieser Messungen schätzen wir auf $\pm 0,1$ eV ab.

Zwischen der im Laborsystem gemessenen kinetischen Energie E_L eines bei einem dissoziativen Elektroneneinfang erzeugten Ions und der hierbei im Schwerpunktsystem freiwerdenden Übergangsenergie $\bar{U}E$ (Summe der kinetischen Energien beider Fragmente) besteht die Beziehung

$$\bar{U}E_m = E_L \cdot (M_I + M_N) / M_N, \quad (1)$$

wobei M_I und M_N die Massen des Ions und des neutralen Fragments bedeuten. Der Index m in $\bar{U}E_m$

soll daran erinnern, daß bei den Messungen der kinetischen Energie nach Abb. 3 die Energie der stoßenden Elektronen so eingestellt war, daß man sich im Resonanzmaximum der Ionisationsausbeutekurve befand. Dies war aus Intensitätsgründen notwendig. In die Energiebilanz eines dissoziativen Einfangprozesses $\text{AB} + e^- \rightarrow \text{A}^- + \text{B}$

$$AP(\text{A}^-) = D(\text{A}-\text{B}) + \bar{U}E_a + Q(\text{A}^-) + Q(\text{B}) - EA(\text{A}) \quad (2)$$

geht aber $\bar{U}E_a$, die Übergangsenergie am Aufttrittspotential $AP(\text{A}^-)$ des Ions A^- , ein. $D(\text{A}-\text{B})$ und $EA(\text{A})$ bedeuten die Dissoziationsenergie der Molekel AB bzw. die Elektronenaffinität des Bruchstücks A, während $Q(\text{A}^-)$ und $Q(\text{B})$ die inneren Energien der Fragmente bezeichnen. $Q(\text{A}^-)$ wird im allgemeinen nur durch Rotation und Schwingung zustande kommen können (falls A mehratomig ist), weil negative Ionen in der Gasphase meist keine diskreten elektronischen Anregungszustände oberhalb des Grundniveaus besitzen⁸. Im Falle von $Q(\text{B})$ mag es sich auch um elektronische Anregung handeln. In Abb. 4 findet man FRANCK-CONDON-Übergänge vom Zustand $\text{AB} + e^-$ nach $\text{A}^- + \text{B}$ an Hand

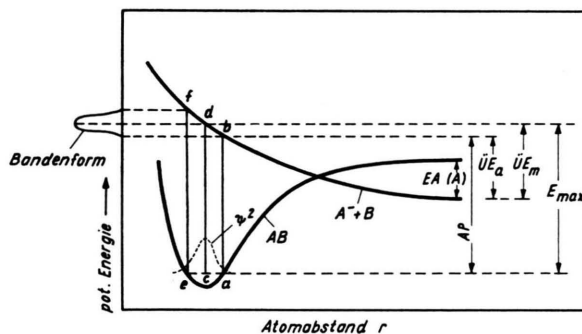


Abb. 4. FRANCK-CONDON-Übergänge der Art $\text{AB} + e^- \rightarrow \text{A}^- + \text{B}$ im Potentialkurven-Diagramm.

von Potentialkurven eingezeichnet. Das gemessene Aufttrittspotential entspricht dem Übergang $a \rightarrow b$, das Maximum einer Bande dem Übergang $c \rightarrow d$ und der Abschluß der Bande dem Übergang $e \rightarrow f$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\psi^2(r)dr$ der Molekel erscheint weitgehend in der Bandenform als Spiegelung an der repulsiven oberen Potentialkurve in Abb. 4 (vorausgesetzt, daß die stoßenden Elektronen geringe Energieinhomogenität haben). Bezeichnet man mit E_{max} die Energie, bei der das Ma-

⁸ H. S. W. MASSEY, Negative Ions, Cambridge University Press, London 1950.

ximum einer Resonanzbande erscheint, gilt nach Abb. 4

$$\dot{U}E_a = \dot{U}E_m - (E_{\max} - AP). \quad (3)$$

Ionisationsausbeutekurven wurden durch Auftragen der Ionenstromdifferenz (die bei der Fox-Methode an Stelle des Ionenstroms gemessen wird) gegen die Energie der stoßenden Elektronen erhalten. Bei diesen Messungen wurden immer derselbe Gasdruck (2 Torr im Gasvorratsbehälter des Massenspektrometers) und Elektronenstrom ($0,3 \mu\text{A}$) benutzt, so daß die Ionenintensitäten für verschiedene Kurven vergleichbar sind. Ein Skalenteil der Ionenstromdifferenz entspricht einem Wirkungsquerschnitt von 10^{-18} cm^2 . Man gelangte zu dieser Beziehung, indem die Ionisationsausbeutekurve des O^- -Ions aus O_2 unter den erwähnten Standardbedingungen aufgenommen wurde. Im Resonanzmaximum bei 6,7 eV beträgt der Wirkungsquerschnitt bekanntlich

$$1,25 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2.^9$$

Schwefelwasserstoff und Mercaptane

Tab. 1 enthält die aus mehreren Messungen gebildeten Mittelwerte der Auftrittspotentiale, der

Energie E_{\max} und jeweils der Intensität und kinetischen Energie E_L im Resonanzmaximum der beobachteten negativen Ionen sowie die Übergangsenergien $\dot{U}E_m$ und $\dot{U}E_a$. Viele Ionen hatten nur ein Auftrittspotential und dementsprechend eine einzige Resonanzeinfangbande. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 5. Auffallend viele Banden besitzt das S^- -Ion, wofür Abb. 6 ein Beispiel darstellt. Vermutlich handelt es sich bei den höheren Auftrittspotentialen um Prozesse, die zu einer weitgehenden Zertrümmerung der Molekel unter Bildung von mehr als einem neutralen Fragment führen. Bemerkenswert ist ferner, daß der Wirkungsquerschnitt für die Bildung des S^- -Ions oft nicht im ersten Einfangmaximum, sondern in einem der höheren Maxima am größten ist. Ein zweites, intensitätsschwaches Resonanzeinfangmaximum war beim CH_3S^- -Ion aus Methylmercaptan zu beobachten; da das H-Atom die überschüssige Energie von $(1,44 - 0,58) \text{ eV} = 0,86 \text{ eV}$ nicht als innere Energie mit sich führen kann, muß hier das negative Ion mit überschüssiger Energie, vermutlich mit Rotationsschwingungsanregung, entstanden sein. In derselben Weise dürften die drei eng nebeneinander liegenden Resonanzmaxima von fast gleicher Intensität für die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ aus Thiophenol

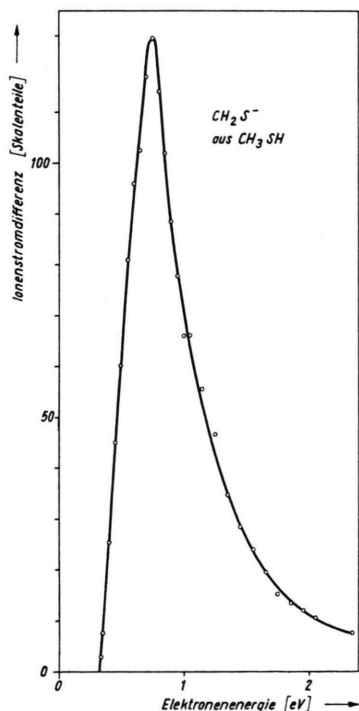


Abb. 5. Ionisationsausbeutekurve des CH_2S^- -Ions (Masse 46) aus Methylmercaptan.

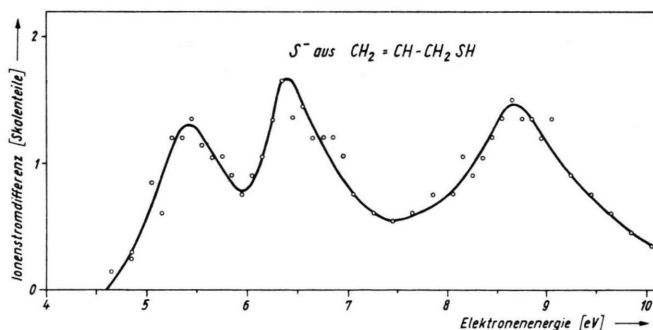


Abb. 6. Ionisationsausbeutekurve des S^- -Ions aus Allylmercaptan.

zu erklären sein (vgl. Abb. 7). Diese Maxima sind um ca. 0,5 eV voneinander entfernt. Beachtet man, daß negative Ionen in der Gasphase keine elektronischen Anregungszustände haben, kann man jene Maxima nur durch die bevorzugte Anregung mehrerer CH-Schwingungsquanten im $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ -Ion erklären. Relativ eng nebeneinander liegende Maxima wurden auch bei der Bildung des $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}^-$ -Ions aus Benzylmercaptan beobachtet; die höheren Maxima sind hier allerdings nicht so gut ausgeprägt, wie Abb. 8

⁹ G. J. SCHULZ, Phys. Rev. **128**, 178 [1962].

Substanz	M	Ion	Wahrscheinlicher Prozeß	Resonanz- anfang	Auftritts- potential A P [eV]	Energie beim Resonanz- maximum E _{max} [eV]	Intensität im Resonanz- maximum [Sk]	Kinetische Energie des Ions des Ions E _L [eV]	Übergangs- energie Ü E _m [eV]	Übergangs- energie Ü E _a [eV]
H ₂ S	33 32	SH ⁻ S ⁻	H ₂ S + e ⁻ → SH ⁻ + H → S ⁻ + H ₂ → S ⁻ + <u>H₂</u> (2 H) → S ⁻ + 2 H	1 1 2 3	1,56 2,03 5,2 7,8	2,27 2,67 5,9 9,2	234 3 4 5			
Methylmerkaptan	47 46 33 32	CH ₃ S ⁻ CH ₂ S ⁻ SH ⁻ S ⁻	CH ₃ SH + e ⁻ → CH ₃ S ⁻ + H → <u>CH₃S⁻</u> + H → CH ₂ S ⁻ + H ₂ → SH ⁻ + CH ₃ → SH ⁻ + ? → SH ⁻ + ? → S ⁻ + CH ₄ → S ⁻ + ? → S ⁻ + ? → S ⁻ + ? → S ⁻ + ?	1 2 1 1 2 3 1 2 3 4	0,58 1,44 0,33 2,0 7,9 8,7 1,0 3,2 5,2 7,4	1,0 2,1 0,68 2,5 8,3 9,5 1,4 3,4 5,4 8,3	78 27 125 0,3 0,2 0,2 < 0,1 < 0,1 0,2 0,6	0,6	1,9	1,1
Phenylmerkaptan	109 33 32	C ₆ H ₅ S ⁻ SH ⁻ S ⁻	C ₆ H ₅ SH + e ⁻ → C ₆ H ₅ S ⁻ + H → C ₆ H ₅ S ⁻ + H → C ₆ H ₅ S ⁻ + H → SH ⁻ + C ₆ H ₅ → { SH ⁻ + C ₆ H ₅ → S ⁻ + ? → S ⁻ + ?	1 2 3 1 2 3 4 5 6 1 2	0,04 0,34 0,6 0,40 1,4 3,9 4,6 5,4 7,5 4,9 7,5	0,24 0,75 1,32 0,9 2,3 4,4 5,0 6,3 8,9 5,4 8,7	1060 810 1080 1,6 1,4 0,3 0,3 0,8 3,0 0,1 0,1	0	0	0
Benzylmerkaptan	123 122 109 73 33 32	C ₇ H ₇ S ⁻ C ₇ H ₆ S ⁻ C ₆ H ₅ S ⁻ C ₃ H ₅ S ⁻ SH ⁻ S ⁻	C ₆ H ₅ CH ₂ SH + e ⁻ → C ₆ H ₅ CH ₂ S ⁻ + H → C ₆ H ₅ CHS ⁻ + H ₂ → { C ₆ H ₅ CHS ⁻ + H ₂ → C ₆ H ₅ S ⁻ + CH ₃ → CH ₂ =CH-CH ₂ S ⁻ + ? → SH ⁻ + C ₆ H ₅ CH ₂ → S ⁻ + ? → S ⁻ + ?	1 1 2 3 1 1 1 1 2	0,35 0,0 0,0 0,7 1,1 0,15 0,42 0,41 4,8 7,5	0,9 0,2 0,7 1,1 0,95 0,97 0,92 5,8 8,5	1580 21 13 10 105 10 6030 16 3	0 0,3 0	0 0,5 0	0 0 0
Allylmerkaptan	73 72 47 46 33 32	C ₃ H ₅ S ⁻ C ₃ H ₄ S ⁻ CH ₃ S ⁻ CH ₂ S ⁻ SH ⁻ S ⁻	CH ₂ =CH-CH ₂ -SH + e ⁻ → CH ₂ =CH-CH ₂ S ⁻ + H → CH ₂ =CH-CH-S ⁻ + H ₂ → CH ₂ =CH-CH-S ⁻ + H ₂ → CH ₃ S ⁻ + C ₂ H ₃ → CH ₂ S ⁻ + C ₂ H ₄ → SH ⁻ + CH ₂ =CH-CH ₂ → S ⁻ + ? → S ⁻ + ? → S ⁻ + ?	1 1 2 1 1 1 1 2 3	0,65 0,04 1,2 0,8 1,3 0,6 4,8 5,9 7,6	1,28 0,47 1,59 1,39 1,75 1,19 5,6 6,6 8,8	440 13 3 5 0,4 660 1,3 1,7 1,5	0 0 0,3	0 0 0,5	0 0 0

Tab. 1. Negative Ionen durch Elektronenstoß an Schwefelwasserstoff und Merkaptanen. [Bruchstücke, die beim Elektronenstoß mit innerer Energie (d. h. mit Elektronen- bzw. Rotationsschwingungsanregung) erzeugt werden, sind unterstrichen.]

erkennen läßt. In diesem Fall kann das gleichzeitig entstehende H₂-Molekül auch in verschiedenen Schwingungszuständen gebildet werden. Eine ungewöhnlich große Anzahl von Resonanzeinfängen

wurde ferner für die Bildung von SH⁻ aus Thio-phenol beobachtet (Abb. 9). SH⁻ aus Methylmerkaptan besitzt drei Auftrittspotentiale. In diesen Fällen liegen jedoch die Potentiale so weit auseinander,

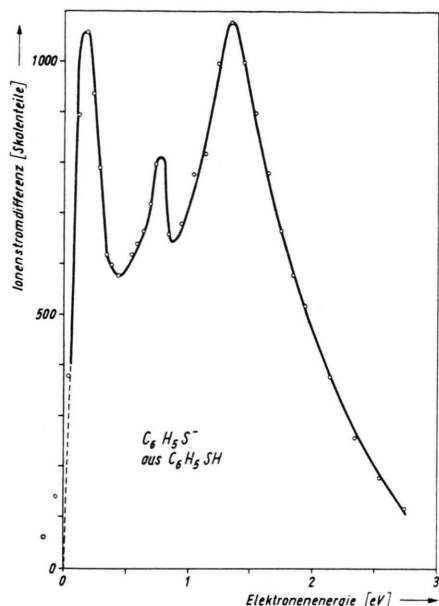


Abb. 7. Ionisationsausbeutekurve des $C_6H_5S^-$ -Ions aus Phenylmercaptan.

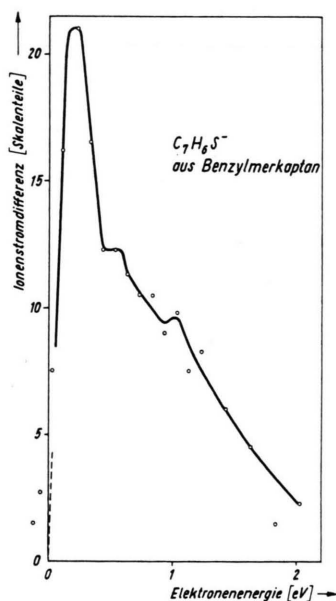


Abb. 8. Ionisationsausbeutekurve des $C_7H_6S^-$ -Ions aus Benzylmercaptan.

daß eine Elektronenanregung der Bruchstücke und eventuell die Bildung mehrerer neutraler Fragmente anzunehmen ist.

Beim Schwefelwasserstoff ist ein Vergleich der Auftrittspotentiale mit Literaturwerten möglich. Während die Auftrittspotentiale für S^- recht gut mit den von KRAUS gemessenen übereinstimmen, ist

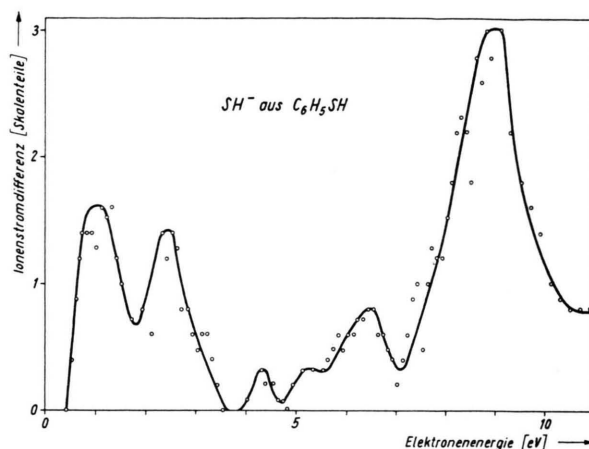


Abb. 9. Ionisationsausbeutekurve des SH^- -Ions aus Phenylmercaptan.

$AP(SH^-)$ mit 1,56 eV wesentlich niedriger als der von KRAUS⁴ angegebene Wert von 2,19 eV. Das Auftrittspotential von SH^- aus H_2S ist zur Berechnung der Hydratationswärme des Elektrons auf Grund kinetischer Messungen benutzt worden¹⁰. Die damals erhaltene Hydratationswärme von 1,4 eV wird mit dem neuen Wert für $AP(SH^-)$ gleich 2,0 eV. Diese Zahl stimmt mit der Photonenenergie von 1,8 eV im Maximum der optischen Absorption des hydratisierten Elektrons gut überein.

Die Ionenintensitäten bzw. Wirkungsquerschnitte sind bei den aromatische Gruppen enthaltenden Mercaptanen wesentlich größer als für die Bildung negativer Ionen aus Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan. Allylmercaptan nimmt eine Zwischenstellung ein. Die Abspaltung eines H-Atoms aus RSH unter Bildung des Ions RS^- erfordert beim Schwefelwasserstoff auffallend viel Energie im ersten Auftrittspotential. Im Vergleich zu Methylmercaptan besteht in dieser Hinsicht eine Differenz von 1,0 eV, die kaum einer höheren Elektronenaffinität des CH_3S -Radikals (im Vergleich zu SH) zugeschrieben werden und wohl auch nicht von einer kleineren Stärke der S-H-Bindung im Methylmercaptan herühren kann. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß beim Prozeß $H_2S + e^- \rightarrow SH^- + H$ eine beträchtliche Menge kinetischer Energie frei wird; dies ist leider nicht durch Abbremsversuche an SH^- -Ionen nachweisbar, weil das H-Atom fast den gesamten Betrag der kinetischen Energie mitbekommt. Im Falle des Phenylmercaptans erscheint das $C_6H_5S^-$ -Ion beim

¹⁰ G. MEISSNER u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 3 [1965].

Auftrittspotential Null, entsprechend der hohen Stabilität dieses Ions. Ein auffallend niedriges Auftrittspotential hat auch das Ion $C_6H_5CH_2S^-$ aus Benzylmerkaptan. Um zu prüfen, ob es sich hierbei um die Struktur $C_6H_5CHSH^-$ handelt, wurde $C_6H_5CH_2SD$ verwendet und nach dem $C_6H_5CHSD^-$ -Ion bei der Massenzahl 124 gesucht. Dieses Ion wurde aber nicht gefunden, weshalb zu schließen ist, daß das H-Atom an der SH-Gruppe beim Elektroneneinfang des Benzylmerkaptans abdissoziiert.

Die durch Elektroneneinfang verursachte Abspaltung von H_2 ist beim Methylmerkaptan der häufigste Prozeß. Vom energetischen Standpunkt aus erfolgt die H_2 -Abspaltung aus Benzyl- und Allylmerkaptan besonders leicht, weil hier das H-Atom an der CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur SH-Gruppe locker gebunden und das entstehende Radikal-Ion resonanzstabilisiert ist. Die Wirkungsquerschnitte zur Bildung von $C_6H_5CHS^-$ und $CH_2=CH-CH-S^-$ sind aber im Vergleich zu den entsprechenden Wirkungsquerschnitten für die Abspaltung nur eines H-Atoms relativ klein. Offenbar hängt die Häufigkeit eines Dissoziationsprozesses beim Elektroneneinfang nicht nur vom Auftrittspotential des negativen Fragment-Ions ab, sondern wird auch durch sterische Faktoren bestimmt. Die Reaktion $RSH + e^- \rightarrow R + SH^-$ findet am häufigsten statt, wenn das entstehende Radikal R wie beim Benzyl- und Allylmerkaptan resonanzstabilisiert ist.

Beim Benzyl- und Allylmerkaptan finden in geringem Umfang auch Prozesse statt, bei denen der Elektroneneinfang zu einer kräftigen Umlagerung der gesamten Molekel führt. Zum Beispiel wird das Ion $C_6H_5S^-$ aus Benzylmerkaptan mit einem niedrigen Auftrittspotential von 0,15 eV gebildet, was auf eine besonders hohe Stabilität dieses Ions hinweist. Die Bildung des Ions mit der Massenzahl 73 kann nur durch die Aufspaltung des aromatischen Ringes erklärt werden; das niedrige Auftrittspotential dieses Ions deutet wieder darauf hin, daß die Fragmente erhebliche Stabilität besitzen. Die Ionen CH_3S^- und CH_2S^- aus Allylmerkaptan können ebenfalls nur durch die Sprengung mehrerer Bindungen und Neubildung von Bindungen während der Dissoziation erzeugt worden sein.

Organische Sulfide und Disulfide

Tab. 2 gibt Aufschluß über die Eigenschaften der negativen Ionen, die beim Elektronenbeschuß von

Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid und Diallyldisulfid erhalten wurden. Beim Dimethylsulfid fällt auf, daß die maximalen Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Resonanzeinfänge um ein bis zwei Größenordnungen niedriger als bei den Merkaptanen sind. Offenbar ist Dimethylsulfid recht „inert“ gegenüber freien Elektronen. Ein niedriges Auftrittspotential hat nur der Prozeß $CH_3SCH_3 + e^- \rightarrow CH_3S^- + CH_3$. Bei allen anderen beobachteten Reaktionen findet eine heftige Aufspaltung, teilweise verbunden mit Umlagerung (Bildung von SH^-), der Molekel statt.

Die häufigsten Prozesse bei den Disulfiden führen zur Spaltung der S-S-Bindung, wobei noch gleichzeitig ein H-Atom an das neutrale Fragment übertragen werden kann. Dieser letztere Prozeß ist sogar etwas häufiger als die reine S-S-Spaltung. Beide Reaktionen geschehen mit Wirkungsquerschnitten, die teilweise um eine Größenordnung höher sind als die häufigsten Reaktionen beim Elektroneneinfang in Merkaptanen. Disulfide sind demnach außerordentlich wirksame Elektronenfänger. Im Falle des Diallyldisulfids wird auch die S-C-Bindung relativ häufig gespalten; die hohe Stabilität des hierbei entstehenden Allylradikals dürfte hier die treibende Kraft sein. In beiden untersuchten Disulfiden trat eine Reihe von Ionen auf, die durch Umlagerung der Molekel bei der Dissoziation entstanden sein müssen, wobei die niedrigen Auftrittspotentiale darauf hinweisen, daß die Bruchstücke besondere Stabilität haben. Hierzu zählen die Ionen $CH_2S_2^-$ und $CH_3SCH_2^-$ aus Dimethyldisulfid sowie $C_3H_4S_2^-$, $C_3H_2S^-$, S_2^- , $C_2H_2S^-$ und SH^- aus Diallyldisulfid. S^- dürfte in beiden Verbindungen durch Bruch mehrerer Bindungen und Bildung mehrerer neutraler Fragmente erzeugt worden sein.

In keiner der untersuchten Verbindungen wurde das negative Molekelion aus der Anlagerung eines Elektrons ohne Bindungsbruch beobachtet. Dieser Prozeß verläuft im Hochvakuum als Zweierstoß ohne Möglichkeit zur Ableitung der freiwerdenden Energie (Elektronenaffinität der Molekel) und kann deshalb meist nicht zu einem stabilen Ion führen. Die Abwesenheit solcher Ionen erlaubt daher keinen Schluß auf ihre Bildung in einem kondensierten System, z. B. bei strahlenchemischen Versuchen.

Energetische Beziehungen

Die Berechnung genauer Elektronenaffinitäten und Dissoziationsenergien aus Auftrittspotentialen nach

Substanz	M	Ion	wahrscheinlicher Prozeß	Resonanz- einfang	Auftritts- potential A P [eV]	Energie beim Resonanz- maximum E _{max} [eV]	Intensität im Resonanz- maximum [Sk]	Kinetische Energie des Ions E _L [eV]	Übergangs- energie Ü E _m [eV]	Übergangs- energie Ü E _a [eV]
Dimethylsulfid	47	CH ₃ S ⁻	CH ₃ SCH ₃ + e ⁻ → CH ₃ S ⁻ + CH ₃	1	0,60	1,0	0,3			
			→ CH ₃ S ⁻ + CH ₂ + H	2	7,2	7,8	0,3			
	46	CH ₂ S ⁻	→ CH ₂ S ⁻ + CH ₃ + H	1	8,1	8,9	1,7			
	33	SH ⁻	→ SH ⁻ + C ₂ H ₅ (?)	1	1,8	2,4	< 0,1			
			→ SH ⁻ + CH ₃ + CH ₂ (?)	2	8,1	9,0	< 0,1			
Dimethylsulfid	32	S ⁻	→ S ⁻ + CH ₃ + CH ₃ (?)	1	4,7	5,1	0,3			
			→ S ⁻ + CH ₃ + <u>CH₃</u> (?)	2	7,1	7,8	0,9	0,8	1,6	0,9
Dimethylsulfid	79	CH ₃ S ₂ ⁻	CH ₃ SSCH ₃ + e ⁻ → CH ₃ SS ⁻ + CH ₃	1	0,36	0,8	14	0	0	0
	78	CH ₂ S ₂ ⁻	→ CH ₂ SS ⁻ + CH ₄	1	0,02	0,3	3			
	61	CH ₃ SCH ₂ ⁻	→ CH ₃ SCH ₂ ⁻ + SH	1	0,46	0,8	0,8			
	47	CH ₃ S ⁻	→ CH ₃ S ⁻ + SCH ₃	1	0,60	1,0	3560	0,3	0,6	0,2
	46	CH ₂ S ⁻	→ CH ₂ S ⁻ + CH ₃ SH	1	0,35	0,7	6700	0,2	0,4	0
	33	HS ⁻		Spuren vorhanden						
			S ⁻ + ?	1	4,79	5,4	1,3			
	32	S ⁻	S ⁻ + ?	2	7,1	7,6	0,3	0,4	0,6	0,1
Diallylsulfid	105	C ₃ H ₅ S ₂ ⁻	(CH ₂ =CH-CH ₂ S) ₂ + e ⁻	1	0,02	0,77	1850	0,2	0,7	0
			→ CH ₂ =CH-CH ₂ SS ⁻ + CH ₂ =CH-CH ₂	1	0,0	0,18	30			
	104	C ₃ H ₄ S ₂ ⁻	→ CH ₂ =CH-CH-S ₂ ⁻ + C ₃ H ₆	1	0,0	0,18	30			
	103	C ₃ H ₃ S ₂ ⁻		Spuren vorhanden						
	73	C ₃ H ₅ S ⁻	→ CH ₂ =CH-CH ₂ -S ⁻ + SCH ₂ CH=CH ₂	1	0,6	1,28	2100	0,4	0,8	0,1
	72	C ₃ H ₄ S ⁻	→ CH ₂ =CH-CH-S ⁻ + CH ₂ =CH-CH ₂ SH	1	0,07	0,49	4800	0,3	0,6	0,2
	70	C ₃ H ₂ S ⁻	→ C ₃ H ₂ S ⁻ + ?	1	0,36	0,97	4			
	64	S ₂ ⁻	→ S ₂ ⁻ + (CH ₂ =CH-CH ₂) ₂	1	0,0	0,18	2			
			→ S ₂ ⁻ + ?	2	1,2	2,09	1			
			→ S ₂ ⁻ + ?	3	4,0	5,09	4			
	58	C ₂ H ₂ S ⁻	→ C ₂ H ₂ S ⁻ + ?	1	0,0	0,80	11			
	33	SH ⁻	→ SH ⁻ + ?	1	0,58	1,26	9	0,6	0,8	0,1
	32	S ⁻	→ S ⁻ + ?	1	4,4	5,37	3			

Tab. 2. Negative Ionen durch Elektronenstoß an organischen Sulfiden und Disulfiden. [Bruchstücke, die beim Elektronenstoß mit innerer Energie (d. h. mit Elektronen- bzw. Rotationsschwingungsanregung) erzeugt werden, sind unterstrichen.]

Gl. (2) scheitert meist daran, daß die inneren Energien $Q(A^-)$ und $Q(B)$ nicht gemessen werden können. In der Annahme, daß beide Energien im ersten Auftrittspotential eines Ions gleich Null sind, läßt sich ein unterer Grenzwert für $EA(A)$ bzw. ein oberer Grenzwert für $D(A-B)$ angeben, sofern jeweils eine dieser beiden Größen bekannt ist.

Für die Elektronenaffinität des CH₃S-Radikals erhält man mit den in Tab. 1 und 2 angegebenen Auftrittspotentialen und Übergangsenergien $\bar{U}E_a$ die folgenden Beziehungen

$$EA(\text{CH}_3\text{S}) \geq D(\text{CH}_3\text{S}-\text{H}) - 0,58, \quad (4)$$

$$EA(\text{CH}_3\text{S}) \geq D(\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_3) - 0,60, \quad (5)$$

$$EA(\text{CH}_3\text{S}) \geq D(\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3) - 0,60. \quad (6)$$

Die Dissoziationsenergien $D(\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_3)$ und $D(\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3)$ sind etwa gleich groß, nämlich gleich 3,17 eV¹¹. Für die Elektronenaffinität des

CH₃S-Radikals erhält man hieraus

$$EA(\text{CH}_3\text{S}) \geq 2,6 \text{ eV}. \quad (7)$$

$D(\text{CH}_3\text{S}-\text{H})$ ist noch nicht bestimmt worden. Nimmt man 3,9 eV wie für die Stärke der SH-Bindung im Schwefelwasserstoff an¹¹, so ergibt sich für $EA(\text{CH}_3\text{S})$ der recht hoch erscheinende Wert von $\geq 3,3$ eV. Es erscheint deshalb plausibel anzunehmen, daß $D(\text{CH}_3\text{S}-\text{H})$ beträchtlich kleiner ist, nämlich etwa 3,2 eV. Da das Auftrittspotential des C₆H₅S⁻-Ions aus Phenylmerkaptan praktisch gleich Null ist, gilt

$$EA(\text{C}_6\text{H}_5\text{S}) \geq D(\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{H}). \quad (8)$$

Keine der beiden Größen ist bisher gemessen worden. Aus den Messungen an Benzylmerkaptan errechnet man

$$EA(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}) \geq D(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}-\text{H}) - 0,35. \quad (9)$$

¹¹ T. L. COTTRELL, The Strengths of Chemical Bonds, Butterworth Scientific Publications, London 1958, 2. Ausgabe.

Auch hier ist keine der beiden Größen bekannt. Wahrscheinlich unterscheiden sich die Elektronenaffinität und Dissoziationsenergie von den entsprechenden Größen in Methylmerkaptan nur wenig; dies kommt in den ähnlichen Bilanzzahlen (0,35 eV bzw. 0,58 eV) der Gln. (4) und (9) zum Ausdruck. Entsprechendes gilt für $EA(C_3H_5S)$ und $D(C_3H_5S-H)$ im Falle des Allylmerkaptans.

Mit der Elektronenaffinität von 2,6 eV¹² des SH-Radikals leitet man folgende Beziehungen aus Tab. 1 ab:

$$D(CH_3-SH) \leq 4,6 \text{ eV}, \quad (10)$$

$$D(C_6H_5-SH) \leq 3,0 \text{ eV}, \quad (11)$$

$$D(C_6H_5CH_2-SH) \leq 3,1 \text{ eV}, \quad (12)$$

$$D(CH_2CHCH_2-SH) \leq 3,2 \text{ eV}. \quad (13)$$

In der Literatur wird $D(CH_3-SH)$ zu 3,04 eV angegeben¹¹; der hohe Wert von 4,6 eV in der Abschätzung (10) kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die kinetische Energie des SH^- -Ions aus CH_3SH im ersten Resonanzmaximum ungleich Null ist. Eine Messung dieser Energie konnte aus Intensitätsgründen nur im dritten Resonanzmaximum durchgeführt werden. Wie die letzte Spalte in den Tab. 1 und 2 erkennen läßt, ist die Übergangsenergie $\bar{U}E_a$ in diesem einzigen Fall größer als 1,0 eV. Für $D(C_6H_5CH_2-SH)$ sind 2,3 eV angegeben worden¹¹.

Die Elektronenaffinität von Radikalen des Typs RS_2 ist bisher noch nicht bekannt geworden. Aus dem Auftrittspotential von $CH_3S_2^-$ aus Dimethyldisulfid errechnet man

$$EA(CH_3S_2) \geq D(CH_3SS-CH_3) - 0,36 \quad (14)$$

und entsprechend für $C_3H_5S_2^-$ aus Diallyldisulfid

$$EA(C_3H_5S_2) \geq D(C_3H_5SS-C_3H_5) - 0,02. \quad (15)$$

$D(CH_3SS-CH_3)$ ist noch nicht gemessen worden. Da aber alle bisher bekannten S-C-Dissoziationsenergien in der Nähe von 3,1 eV liegen, erscheint es angebracht, eine Abschätzung mit diesem Wert durchzuführen. Man erhält hiermit für

$$EA(CH_3S_2) \geq 2,7 \text{ eV}. \quad (16)$$

Ähnlich erhält man aus Gl. (15) unter Annahme von $D(C_3H_5SS-C_3H_5) = 2,5 \text{ eV}$ (indem der Stabilität des Allylradikals Rechnung getragen wird) für

$EA(C_3H_5S_2) \geq 2,5 \text{ eV}$. Eine rohe Abschätzung läßt sich auch für $EA(S_2)$ durchführen. Da $AP(S_2^-)$ aus $(CH_2=CH-CH_2-S)_2 + e^- \rightarrow S_2^- + (CH_2=CH-CH_2)_2$ gleich Null ist, gilt

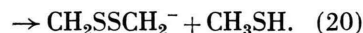
$$EA(S_2) \geq 2D(S-C) - D(C-C), \quad (17)$$

wobei $D(S-C)$ die Dissoziationsenergie einer S-C-Bindung im Diallyldisulfid und $D(C-C)$ die Dissoziationsenergie der CH_2-CH_2 -Bindung im Hexadien-1,5 bedeuten. Für beide Energien können praktisch nur plausible Annahmen gemacht werden. Mit $D(S-C) = 2,5 \text{ eV}$ und mit $D(C-C) = 3,0 \text{ eV}$ wird

$$EA(S_2) \geq 2,0 \text{ eV}. \quad (18)$$

Ion-Molekel-Reaktionen

Chemische Reaktionen zwischen negativen Ionen und neutralen Molekeln sind mehrfach in Massenspektrometern beobachtet worden¹³⁻¹⁵. Das Auftrittspotential und die Form der Ionisationsausbeutekurve des sekundären Ions stimmten jeweils mit den entsprechenden Eigenschaften des primären Ions überein. Bei den Untersuchungen mit schwefelhaltigen Verbindungen begegneten wir zwei Ion-Molekel-Reaktionen, die sich im Dimethyldisulfid abspielen. Im Massenspektrum der negativen Ionen dieser Substanz sind die Massenzahlen 92 und 93 besetzt, und zwar nehmen die Ionenintensitäten hier mit dem Quadrat des Drucks in der Ionenquelle zu. Beide Ionen haben ein Auftrittspotential von 0,35 eV, und das Maximum der Resonanzeinfangbande liegt bei 0,7 eV. Ein Vergleich mit Tab. 2 lehrt, daß offenbar das CH_2S^- -Ion der Vorgänger der beiden sekundären Ionen ist. Dieses Ion entzieht einer Dimethyldisulfidmolekel leicht ein Proton oder auch H_2^+ :



Die Intensität des $CH_3SSCH_2^-$ -Ions ($M=93$) betrug im Maximum 7, die des $CH_2SSCH_2^-$ -Ions ($M=92$) 2 Skalenteile. Daraus läßt sich die Größenordnung der beiden Reaktionswirkungsquerschnitte zu etwa 50 \AA^2 abschätzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Gewährung eines Stipendiums und durch Sachmittel.

clear Transformations, Internat. Atomic Energy Agency, Vol. 1, S. 89, Wien 1961.

¹⁵ K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Z. Naturforschg. 16a, 1385 [1961].

¹² N. S. BUCENNIKOVA, Fortschr. Phys. 8, 626 [1960].

¹³ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. 31, 1426 [1959].

¹⁴ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, in: Chemical Effects of Nu-