

Chemische Reaktionen des O<sup>-</sup>-Ions im Massenspektrometer

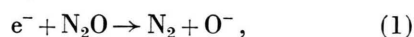
K. JÄGER, M. SIMIC und A. HENGLEIN

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

(Z. Naturforsch. 22 a, 961—965 [1967]; eingegangen am 6. März 1967)

Fast reactions of O<sup>-</sup> with water, various alcohols, diethylether, acetone, c-hexane, c-hexene, benzene and toluene have been observed. The following types of reactions which often compete in these systems have been found: a) H-atom transfer (such as CH<sub>3</sub>OD + O<sup>-</sup> → OH<sup>-</sup> + CH<sub>2</sub>OD), b) Proton (deuteron) transfer (such as CH<sub>3</sub>OH + O<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> + OH, and CH<sub>3</sub>OD + O<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> + OD), c) H<sub>2</sub><sup>+</sup>-transfer [such as (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO + O<sup>-</sup> → C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O], d) dissociative proton transfer (such as i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH + O<sup>-</sup> → C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sup>-</sup> + OH + CH<sub>4</sub> or C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> + OH + H<sub>2</sub>), e) dissociative addition (such as C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + O<sup>-</sup> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> + H).

Einige Reaktionen des O<sup>-</sup>-Ions mit neutralen Molekeln sind schon früher im Massenspektrometer beobachtet worden: O<sup>-</sup> entzieht jodhaltigen Verbindungen, wie CH<sub>3</sub>J, JBr und J<sub>2</sub>, ein J-Atom unter Bildung von OJ<sup>-</sup>. Aus Nitromethan nimmt es ein Proton oder H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion auf, wobei CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> bzw. CHNO<sub>2</sub><sup>-</sup> entsteht. Ferner vermag es seine Ladung an NO<sub>2</sub> zu übertragen<sup>1,2</sup>. Außerdem hat man Produkte aus O<sup>-</sup>-Reaktionen bei höheren Drucken im Massenspektrometer gefunden, bei denen bereits Dreierstöße möglich sind. Z.B. ließen sich die Reaktionen O<sup>-</sup> + O<sub>2</sub> → O<sub>3</sub><sup>-</sup> und O<sup>-</sup> + CO<sub>2</sub> → CO<sub>3</sub><sup>-</sup> in Sauerstoff und Kohlendioxyd<sup>3</sup> sowie der Prozeß O<sup>-</sup> + N<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub><sup>-</sup> + N<sub>2</sub><sup>4</sup> in N<sub>2</sub>O beobachten. Unter unseren Hochvakuumbedingungen (10<sup>-3</sup> Torr in der Ionenquelle) konnten wir diese Reaktionen nicht entdecken. Im folgenden wird über neue Reaktionen des O<sup>-</sup>-Ions mit Wasser und verschiedenen organischen Verbindungen berichtet. Besonderes Interesse verdienen die „dissoziative Anlagerung“ von O<sup>-</sup> an aromatische Verbindungen und „dissoziative Protonenübertragungsprozesse“. Das O<sup>-</sup>-Ion ist isoelektronisch mit dem Fluoratom und sollte daher ähnliche Reaktivität besitzen. Es stellt die elektrolytisch-dissoziative Form des OH-Radikals dar, welches in der Strahlenchemie wäßriger Lösungen eine Rolle spielt; da der p<sub>K</sub>-Wert des OH-Radikals 11,9 beträgt<sup>5</sup>, lassen sich Reaktionen des O<sup>-</sup>-Ions in stark alkalischen Lösungen beobachten. Schließlich entsteht O<sup>-</sup> beim

Elektroneneinfang in N<sub>2</sub>O nach

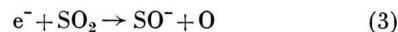
wovon in der Strahlenchemie oft zum Abfangen von Elektronen Gebrauch gemacht wird; die Folgereaktionen des erzeugten O<sup>-</sup>-Ions sind von großem Interesse<sup>6</sup>.

## Experimentelles

Im Prinzip wurde wie bei den früheren Untersuchungen verfahren<sup>1</sup>: In dem einen der beiden Gasvorratsbehälter des CH<sub>4</sub>-Atlas-Massenspektrometers, welche getrennte Zuleitungen zur Ionenquelle haben, befindet sich Distickstoffmonoxyd oder Schwefeldioxyd als Quelle für O<sup>-</sup>-Ionen, in dem anderen das Reaktionspartnergas. Alle Untersuchungen wurden bei einem Druck von je 10 Torr in beiden Gasbehältern durchgeführt. Beim Beschuß von N<sub>2</sub>O mit langsamen Elektronen findet die Reaktion nach Gl. (1) im Massenspektrometer statt, und zwar sind zwei Resonanzeinfangprozesse zu beobachten, deren maximale Wirkungsquerschnitte bei den Elektronenenergien 0,7 und 2,2 eV erreicht werden<sup>7,8</sup>. Schwefeldioxyd liefert O<sup>-</sup> nach



wobei ein intensitätsstarkes Maximum bei 5,0 eV und ein schwächeres bei 8,0 eV auftreten. Außerdem findet der Prozeß



statt, wobei zwei Maxima bei 5,4 und 8,0 eV zu beobachten sind<sup>9</sup>. Die sekundäre Natur eines negativen Ions

<sup>1</sup> A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. **31**, 1426 [1959].

<sup>2</sup> A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, in "Chemical Effects of Nuclear Transformation", International Atomic Energy Agency, Vol. **1**, 89 [1961].

<sup>3</sup> J. L. MORUZZI u. A. V. PHELPS, J. Chem. Phys. **45**, 4617 [1966].

<sup>4</sup> B. P. BURTT u. J. HENIS, J. Chem. Phys. **41**, 1510 [1964].

<sup>5</sup> J. RABANI u. M. S. MATHESON, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3175 [1964].

<sup>6</sup> G. R. A. JOHNSON u. J. M. WARMAN, Trans. Faraday Soc. **61**, 1709 [1965].

<sup>7</sup> G. J. SCHULZ, J. Chem. Phys. **34**, 1778 [1961].

<sup>8</sup> R. K. CURRAN u. R. E. FOX, J. Chem. Phys. **34**, 1590 [1961].

<sup>9</sup> K. KRAUS, Z. Naturforsch. **16 a**, 1378 [1961].



erkannte man daran, daß sein Strom  $i_s$  sowohl dem Druck des  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  als auch dem Druck des Reaktionspartnergases im Vorratsbehälter proportional war. Daß es sich um das Produkt aus einer Reaktion des  $\text{O}^-$ -Ions handelte, wurde durch die Identität der Form der Ionisationsausbeutekurve (Ionenstrom als Funktion der Elektronenenergie) des sekundären Ions mit der Kurve des  $\text{O}^-$ -Ions bewiesen; für alle gefundenen Produktionen wurde diese Identität sowohl für  $\text{SO}_2$  als auch für  $\text{N}_2\text{O}$  als  $\text{O}^-$  lieferndes Gas beobachtet.

Das Verhältnis  $i_s/i_{\text{O}^-}$  der Ionenströme ist dem Wirkungsquerschnitt proportional. Es wurde daher unter Standardbedingungen für jede Reaktion gemessen, und zwar bei Verwendung von  $\text{SO}_2$  im Maximum des ersten Elektronen-Resonanzeinfangs und für  $\text{N}_2\text{O}$  in den Maxima beider Einfangprozesse. Verwendet man  $\text{SO}_2$  als  $\text{O}^-$ -Quelle, war das Verhältnis  $i_s/i_{\text{O}^-}$  unabhängig von den Potentialen der Ionenzieh- und Fokussierungselektroden in der Ionenquelle, d. h., das  $\text{O}^-$ -Ion und seine Produktionen werden aus der Ionenquelle mit gleicher Wirksamkeit herausgezogen. Im Falle des  $\text{N}_2\text{O}$  war das Verhältnis  $i_s/i_{\text{O}^-}$  jedoch von der Einstellung jener Potentiale abhängig. Vermutlich beruht dies auf der kinetischen Energie des  $\text{O}^-$ -Ions aus  $\text{N}_2\text{O}$ , wodurch die primären und sekundären Ionen verschieden wirksam herausgezogen werden. Mittels der Ionenbremsmethode<sup>10</sup> wurde festgestellt, daß die kinetische Energie des  $\text{O}^-$ -Ions aus  $\text{N}_2\text{O}$  im zweiten Auftretis-Potential etwa 0,8 eV beträgt. In der Literatur<sup>7</sup> wird ein Wert von 0,6 eV angegeben. Die beim Elektroneneinfang in  $\text{SO}_2$  nach Gl. (2) erzeugten  $\text{O}^-$ -Ionen besitzen nach unseren Beobachtungen im ersten Appearance-Potential keine kinetische Anfangsenergie. Die Messungen mit  $\text{N}_2\text{O}$  als  $\text{O}^-$ -Quelle erfolgten in der Weise, daß die Potentiale an den Elektroden der Ionenquelle zur Erreichung eines maximalen  $\text{O}^-$ -Stroms eingestellt (Ziehfeldstärke in der Ionisierungskammer ca. 8 Volt/cm) und dann der Strom  $i_s$  des sekundären Ions bei der gleichen Einstellung gemessen wurden. Unter diesen Umständen stimmten die Stromverhältnisse in den beiden Resonanzmaxima des  $\text{N}_2\text{O}$  sowohl untereinander als auch mit den für  $\text{SO}_2$  gemessenen recht gut überein. Um die in Tab. 1 angegebenen Stromverhältnisse (bzw. relativen Wirkungsquerschnitte) mit den für die früher beobachteten Reaktionen vergleichen zu können, sei erwähnt, daß das Stromverhältnis  $i_{\text{SO}_2}/i_{\text{SO}^-}$  für die bekannte Reaktion  $\text{SO}^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2^- + \text{SO}$  0,076 betrug (10 Torr  $\text{SO}_2$  in beiden Vorratsbehältern); dieses Verhältnis war

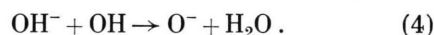
bei den früheren Versuchen gleich 0,015, so daß alle früher beobachteten  $i_s/i_p$ -Verhältnisse mit dem Faktor 5 zu multiplizieren sind, um mit den in Tab. 1 aufgeführten vergleichbar zu sein.

## Ergebnisse

Tab. 1 enthält alle beobachteten Reaktionen und die gemessenen Stromverhältnisse  $i_s/i_{\text{O}^-}$ . Über die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Reaktionstypen lassen sich die folgenden Aussagen machen:

### Wasser

Hier tritt das  $\text{OH}^-$ -(bzw.  $\text{OD}^-$ -) Ion als Produkt auf (Reaktionen I und II), wobei sich nicht entscheiden läßt, ob es sich um die Übertragung eines Protons (Deuterons) oder Wasserstoff-(Deuterium)atoms an das  $\text{O}^-$ -Ion handelt. Die beobachtete Reaktion stellt die Umkehrung der elektrolytischen Dissoziation des  $\text{OH}$ -Radikals in alkalischer Lösung dar, an deren rascher Einstellung das  $\text{OH}$ -Ion beteiligt ist:



Es handelt sich um eine schnelle Reaktion (wenngleich das Verhältnis  $i_{\text{OH}^-}/i_{\text{O}^-}$  fast um eine Größenordnung kleiner ist als für die schnellsten in Tab. 1 beschriebenen Reaktionen des  $\text{O}^-$ -Ions), die die rasche Erreichung des Gleichgewichts nach Gl. (4) in wäßriger Lösung verstehen läßt<sup>5</sup>.

### Alkohole

Hier läßt sich zwischen der Übertragung eines Protons und eines Wasserstoffatoms unterscheiden, weil bei diesen beiden Reaktionen verschiedene negative Produktionen, nämlich  $\text{ORH}^-$  bzw.  $\text{OH}^-$ , entstehen, wenn man den Alkohol mit  $\text{HROH}$  bezeichnet. Verwendet man einen Alkohol, dessen Hydroxylwasserstoff durch Deuterium ersetzt ist, kann man entscheiden, ob das übertragene H-Atom aus der Hydroxylgruppe oder aus dem organischen Rest  $\text{RH}$  stammt, weil dann  $\text{OD}^-$  bzw.  $\text{OH}^-$  entsteht. Dasselbe gilt für die  $\text{H}^+$ -Übertragung, die zu den Ionen  $\text{HRO}^-$  bzw.  $\text{DRO}^-$  führt.

Im Falle des Methanols wird am häufigsten das Wasserstoff-(Deuterium)atom der Hydroxylgruppe übertragen (III a und IV b). Seltener erfolgt die Übertragung eines H-Atoms der Methylgruppe (IV a), obgleich drei H-Atome hierzu zur Verfügung stehen. Man begegnet hier einer Umkehrung der

<sup>10</sup> K. JÄGER u. A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. 21 a, 1251 [1966].

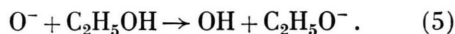
Reaktion		$i_s/i_0 \cdot 10^3$		
		im 1. Reso- nanzmax. v. O <sup>-</sup> (SO <sub>2</sub> )	im 2. Reso- nanzmax. v. O <sup>-</sup> (N <sub>2</sub> O)	im 1. Reso- nanzmax. v. O <sup>-</sup> (N <sub>2</sub> O)
I	O <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O → OH <sup>-</sup> + OH	4,8	7,8	7,1
II	O <sup>-</sup> + D <sub>2</sub> O → OD <sup>-</sup> + OD	4,2	5,3	4,0
III a	O <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> OH → OH <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> O	6,0	7,2	6,8
III b	O <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> OH → CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> + OH	2,4	2,4	1,7
IV a	O <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> OD → OH <sup>-</sup> + CH <sub>2</sub> OD	1,9	2,2	1,8
IV b	O <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> OD → OD <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> O	3,8	4,8	4,3
IV c	O <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> OD → CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> + OD	1,8	2,3	2,2
V a	O <sup>-</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → OH <sup>-</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	5,3	7,0	4,7
V b	O <sup>-</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OH + H <sub>2</sub>	2,4	1,5	1,2
V c	O <sup>-</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OH	3,8	4,6	3,5
VI a	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH → OH <sup>-</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	5,1	6,8	5,2
VI b	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OH + CH <sub>4</sub>	2,0	2,3	1,9
VI c	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OH + H <sub>2</sub>	1,7	0,9	—
VI d	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>-</sup> + OH	5,5	6,3	4,7
VII a	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OD → OH <sup>-</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OD	3,4	4,5	4,0
VII b	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OD → OD <sup>-</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1,7	2,2	2,2
VII c	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OD → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OD + CH <sub>4</sub>	1,1	1,5	1,0
VII d	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OD → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OD + H <sub>2</sub>	1,1	0,6	—
VII e	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OD → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>-</sup> + OD	3,5	3,8	2,5
VII f	O <sup>-</sup> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OD → C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> DO <sup>-</sup> + OH	0,5	0,5	—
VIII a	O <sup>-</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH → OH <sup>-</sup> + C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	10,8	7,5	6,3
VIII b	O <sup>-</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OH + CH <sub>4</sub>	5,5	6,0	4,9
VIII c	O <sup>-</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH → C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>-</sup> + OH	4,9	6,8	5,1
IX	O <sup>-</sup> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O → OH <sup>-</sup> + C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	15,4	14,7	13,1
X a	O <sup>-</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO → OH <sup>-</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	14,3	20,3	15,6
X b	O <sup>-</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OH + CH <sub>4</sub>	5,1	4,3	4,2
X c	O <sup>-</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO → C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	17,2	10,2	10,0
X d	O <sup>-</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + OH	5,0	4,9	3,8
XI	O <sup>-</sup> + c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> → OH <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	9,6	9,9	10,0
XII	O <sup>-</sup> + c-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> → OH <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	12,0	13,6	13,6
XIII a	O <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> → OH <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,0	4,8	4,0
XIII b	O <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	1,9	1,1	1,0
XIII c	O <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + H	2,3	2,5	2,1
XIV a	O <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> → OH <sup>-</sup> + C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	12,0	15,1	15,4
XIV b	O <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> → C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	3,1	1,8	1,6
XIV c	O <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> → C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sup>-</sup> + H	1,2	1,8	1,6

Tab. 1. Übersicht über die beobachteten Reaktionen des O<sup>-</sup>-Ions.

Verhältnisse, wie sie beim Angriff des OH-Radikals auf Methanol in wäßriger Lösung vorliegen, wo so gut wie ausschließlich ein H-Atom der Methylgruppe abgerissen wird. Wie die Reaktionen III b und IV c zeigen, kann auch ein Proton (Deuteron) an das O<sup>-</sup>-Ion übertragen werden; hier stammt das übertragene Proton ausschließlich aus der Hydroxylgruppe, denn bei der Reaktion mit CH<sub>3</sub>OD wurde CH<sub>2</sub>OD<sup>-</sup> nicht als Produkt gefunden.

Beim Äthanol erfolgt die H-Atomübertragung (V a) mit etwa demselben Wirkungsquerschnitt wie beim Methanol (III a). Die Protonenübertragung

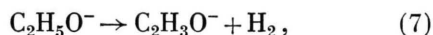
(V c) hat dagegen einen größeren Wirkungsquerschnitt als bei Methanol (III b). Als sekundäres Ion tritt im Falle des Äthanol auch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> auf, das zwei Wasserstoffatome weniger enthält als das aus der Protonenübertragung resultierende Ion (V b). Wir begegnen hier zum erstenmal einer gleichzeitigen Dissoziation bei der Protonenübertragung; d. h., wir stellen uns die Reaktion V b als Zweistufenprozeß vor, in dem zunächst eine einfache Übertragung des Protons der Hydroxylgruppe erfolgt:



Bei diesem Prozeß wird die Energie

$$D(O-H) - D(C_2H_5O-H) - EA(O) + EA(C_2H_5O) \quad (6)$$

frei, wobei die Bezeichnungen  $D$  und  $EA$  Dissoziationsenergien bzw. Elektronenaffinitäten bedeuten.  $D(C_2H_5O-H)$  beträgt 99 kcal/mol<sup>11</sup>,  $D(O-H)$  101,5 kcal/mol<sup>12</sup>; mit  $EA(C_2H_5O) \geq 1,9$  eV<sup>13</sup> und  $EA(O) = 1,5$  eV<sup>14</sup> wird die frei werdende Energie größer als 0,5 eV. Diese Energie verteilt sich auf die Produkte der Reaktion. Wenn sie weitgehend auf das  $C_2H_5O^-$ -Ion konzentriert ist, zerfällt dieses unter Abspaltung von  $H_2$ :



andernfalls erscheint es als stabiles Ion im Massenspektrum. Wahrscheinlich lassen sich dissoziative Protonenübertragungsprozesse nur unter Hochvakuumbedingungen beobachten. In Gasen von normalem Druck oder Flüssigkeiten ist ein dritter Stoßpartner während oder kurz nach der Reaktion immer rechtzeitig vorhanden, der die überschüssige Energie des  $C_2H_5O^-$ -Ions aufnimmt und es auf diese Weise stabilisiert.

Beim i-Propanol begegnet man allen drei Prozessen wieder: Der Wirkungsquerschnitt für H-Atom-Übertragung ist so groß wie bei den beiden vorher besprochenen Alkoholen (VI a). Das H-Atom stammt häufiger aus dem i-Propanolrest als aus der Hydroxylgruppe (VII a und b); insofern besteht ein Unterschied zum Methanol, der jedoch leicht verständlich ist, denn bekanntlich ist das tertiäre H-Atom des i-Propylrestes besonders locker gebunden. Bei der Protonen- und Deuteronenübertragung wird im wesentlichen das Proton bzw. Deuteron aus der OH- bzw. OD-Gruppe übertragen (VI d und VII e). Man beobachtet aber auch die H<sup>+</sup>-Übertragung aus dem organischen Rest mit kleiner relativer Häufigkeit (VII f). Die Abspaltung von  $H_2$  bei der Protonen- und Deuteronenübertragung tritt ebenfalls ein (VI c und VII d). Gleichzeitig wird als zweiter dissoziativer Prozeß die Abspaltung von Methan beobachtet (VI b und VII c).

Beim t-Butanol wird das H-Atom mit etwas größerem Wirkungsquerschnitt übertragen als bei den anderen Alkoholen (VIII a). Die Protonenübertra-

gung kann entweder ohne oder mit Dissoziation eintreten (VIII c bzw. VIII b), wobei Methan molekular abgespalten wird. Die Abspaltung von  $H_2$  als Folge der Protonenübertragung wurde nicht beobachtet; dies erscheint verständlich, weil bei der  $CH_3$ -Abspaltung aus dem intermediären Ion  $(CH_3)_3CO^-$  eine C=C-Doppelbindung in Konjugation zum O<sup>-</sup>-Rest des Teilchens entsteht, während dies durch  $H_2$ -Abspaltung nicht erreicht wird.

### Diäthyläther und Azeton

Die Übertragung eines Wasserstoffatoms an O<sup>-</sup> ist die einzige Reaktion, die im Falle des Diäthyläthers zu beobachten war (IX). Beim Azeton treten die H-Atomübertragung (X a) und jeweils in geringerem Maße die normale (X d) und dissoziative Protonenübertragung (X b) ein. Recht häufig kommt es aber auch zur Bildung des Ions  $C_3H_4O^-$ ; hier scheint eine Protonenübertragung unter Abspaltung eines H-Atoms kaum möglich zu sein, weil dieser Prozeß erheblich mehr Energie fordert, als bei der Protonenübertragung frei wird. Wahrscheinlicher ist es, daß das O<sup>-</sup>-Ion neben einem Proton auch ein H-Atom aufnimmt. Wie bereits eingangs erwähnt, ist dieser Prozeß bisher nur im Falle des Nitromethans beobachtet worden<sup>1</sup>.

### Zyklohexan und Zyklohexen

Die Übertragung eines H-Atoms an O<sup>-</sup> war der einzig zu beobachtende Prozeß (XI und XII). Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion ist recht hoch, weshalb man erwarten sollte, daß ein O<sup>-</sup>-Ion, das in N<sub>2</sub>O-haltigem Hexan unter Strahleneinwirkung durch Elektroneneinfang gebildet wird<sup>15</sup>, sofort mit dem Kohlenwasserstoff weiterreagiert.

### Benzol und Toluol

In beiden Substanzen beobachtet man die Übertragung eines H-Atoms (XIII a und XIV a), wobei der Wirkungsquerschnitt im Falle des Toluols recht hoch ist, was auf die Anwesenheit der drei relativ beweglichen Wasserstoffatome der Methylgruppe zurückzuführen ist. Die Aufnahme von  $H_2^+$  aus beiden Verbindungen findet ebenfalls statt, wie man an der Bildung der Ionen  $C_6H_4^-$  (XIII b) bzw.  $C_7H_6^-$

<sup>11</sup> K. TARAMA, Handbook of Organic Structural Analysis, herausgeg. von Y. YUKAWA, Benjamin, New York 1965, p. 537.

<sup>12</sup> T. L. COTTRELL, The Strength of Chemical Bonds, Butterworth Scientific Publications, London 1958.

<sup>13</sup> K. JÄGER u. A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. **22 a**, 700 [1967].

<sup>14</sup> L. M. BRANSCOMB, J. Chem. Phys. **29**, 452 [1958].

<sup>15</sup> G. SCHOLES u. M. SIMIC, Nature **202**, 895 [1964].



(XIV b) erkennt. Von besonderem Interesse sind jedoch die Reaktionen XIII c und XIV c, in denen sich das  $O^-$ -Ion an die aromatische Verbindung anlagert unter gleichzeitiger Abspaltung eines Wasserstoffatoms. Den entstehenden negativen Ionen dürfte die besonders stabile Struktur von Phenolat-Anionen zuzuschreiben sein. Unter diesen Umständen wäre zu

schließen, daß die Stärke der C—O-Bindung im Phenolat-Anion größer ist als die der C—H-Bindung im Benzol. Mit  $D(C_6H_5-H) = 102 \text{ kcal/mol}^{11}$  erhält man

$$D(C_6H_5-O^-) \geq 4,4 \text{ eV.}$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Diffusion von Tritium in Quarz und Quarzglas

HJ. MATZKE

Institut für Kern- und Radiochemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **22 a**, 965—969 [1967]; eingegangen am 3. März 1967)

The release of tritium from single crystalline quartz and from fused silica has been measured following 40 keV ion bombardment to a dose of  $4 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. The release can be explained by normal volume diffusion with  $D_0 = 10^{1 \pm 1} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  for both materials and activation enthalpies of  $(42 \pm 5) \text{ kcal/mole}$  for quartz and  $(52 \pm 5) \text{ kcal/mole}$  for fused silica. Release from quartz is faster than release from fused silica. This latter diffusion process, however, is essentially slower than diffusion of hydrogen during permeation. Possible reasons for this discrepancy are the existence of radiation damage due to the ion bombardment or the chemical state of hydrogen which cause a different elementary process for mass transport: Hydrogen diffuses in molecular form during permeation whereas probably tritium atoms or ions will diffuse following ion bombardment.

Die Diffusion von Wasserstoff und anderen leichten Gasen, bes. Helium, in Quarzglas wurde seit mehreren Jahrzehnten mittels der sog. Permeationsmethode untersucht. Man mißt dazu die Gleichgewichtsdurchlässigkeit von platten- oder zylinderförmigen Proben, die einen Gasvorrat unter einem veränderlichen Druck von Hochvakuum trennen. Das Gas wird an Hand des Druckanstiegs auf der Vakuumseite oder, besser, mittels Massenspektrometer nachgewiesen. Der Permeationsvorgang schließt somit verschiedene Schritte ein: Adsorption und evtl. Dissoziation des Gases auf der Druckseite, Lösung des Gases in der Probe, Diffusion im Konzentrationsgradienten durch die Probe, Übergang in eine Oberflächenschicht auf der Vakuumseite, evtl. Rekombination der Dissoziationsprodukte und endlich Desorption von der zweiten Oberfläche. Jeder einzelne dieser Prozesse muß also mindestens so schnell wie der Gesamtpermeationsvorgang verlaufen. Durch Verfolgen der Druckabhängigkeit der Permeationskonstanten  $P$  kann gezeigt werden, daß Wasserstoff atomar durch Metalle, wie z. B. Eisen, diffundiert,

während  $H_2$ -Moleküle durch Quarzglas diffundieren.

Bei bekannter Löslichkeit  $s$  läßt sich aus der Permeationskonstanten  $P$  die Diffusionskonstante  $D$  berechnen gemäß

$$P = s D. \quad (1)$$

Für Quarzglas wurde eine schnelle Diffusion von  $H_2$  und He festgestellt mit präexponentiellen Faktoren  $D_0$  von etwa  $10^{-4 \pm 1} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  und Aktivierungsenthalpien von 6–10 kcal/Mol, wobei die Diffusionsrate von He bei mittleren Temperaturen (600 bis 700 °C) etwa 30–50mal größer als die von Wasserstoff war<sup>1–5</sup>. Die Permeation durch Quarzkristalle verlief wesentlich langsamer.

In letzter Zeit wurde verschiedentlich die Technik des Ionenbeschusses zur Einführung von Gasen in Festkörper benutzt, um anschließend die Diffusion des Gases zu untersuchen<sup>6</sup>. In diesem Fall wird das Gas also gewaltsam in den Probekörper eingebracht und befindet sich in oder nahe einer strahlengeschädigten Zone. Somit kann die Beweglichkeit des Gases durch Existenz oder Ausheilen von Strahlenschäden

<sup>1</sup> R. M. BARRER, Diffusion in and through Solids, Cambridge University Press 1941.

<sup>2</sup> N. W. TAYLOR u. W. ROST, J. Chem. Phys. **6**, 612 [1938].

<sup>3</sup> G. A. WILLIAMS u. J. B. FERGUSON, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2160 [1922].

<sup>4</sup> F. J. NORTON, J. Am. Ceram. Soc. **36**, 90 [1953].

<sup>5</sup> D. E. SWETS, R. W. LEE u. R. C. FRANK, J. Chem. Phys. **34**, 17 [1961].

<sup>6</sup> Zum Beispiel R. KELLY u. HJ. MATZKE, J. Nucl. Mater. **17**, 179 [1966].