

Die Abhängigkeit der Persistenz des reflektierten Strahls vom Reflexionswinkel (Abb. 5) spricht dafür, daß die kleineren Agglomerate und der nicht kondensierte Anteil des reflektierten Strahls eine andere Winkelverteilung haben als die größeren Agglomerate. Durch Ausblenden entsprechender Winkelbereiche nach der Reflexion sollten sich daher Strahlen mit verschiedener mittlerer Teilchengröße herstellen lassen.

Versuche mit verschiedenen Reflektoren zeigen, daß die Reflexionseigenschaften stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängen. Es erscheint deshalb nicht ausgeschlossen, daß man mit glatteren Reflektoroberflächen bei großen Einfallswinkeln eine noch stärkere Einschnürung des reflektierten Strahls erzielen kann, so daß es möglich sein sollte, Agglomeratstrahlen räumlich zu fokussieren.

Massenspektrometrische Untersuchungen an Kondensationsprodukten von Aceton

HANS KNOF und BERND MAIWALD*

I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 279–282 [1968]; eingegangen am 23. September 1967)

Mass spectra of positive and negative ions from acetone fragments are well known. This paper is concerned with heavy ions beyond the acetone mass (58). Positive ions generated by electron impact at 130 eV can be divided into groups which correspond each other through a multiple of mass 14. For negative ions the lightest mass of each group can be indentified as a complex of carbon atoms as is known by measurements with high frequency spares between graphite electrodes. The nature of these heavy ions is shown to be complexes of molecules bounded by intermolecular forces. This could be verified by measurements of the pressure dependence of the ion current.

Molekülkomplexe, deren Einzelmoleküle untereinander nur durch Van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden, sind bereits an CO_2 , H_2 , H_2O , Ar, N_2 und anderen Gasen und an Gasgemischen beobachtet worden^{1–5}. Der Nachweis der Ionen erfolgte entweder mit einem Massenspektrometer oder mit einer elektrischen Gegenfeldmethode.

Während die bisherigen Versuche an Atomen und einfachen Molekülen durchgeführt wurden, beschreibt diese Arbeit Versuche mit Aceton.

Die meisten Massenlinien mit Massen oberhalb der Acetonmasse wurden bisher durch Feldionisation erhalten⁶. Die Ionen oberhalb der Acetonmasse waren wesentlich instabiler und damit schlechter reproduzierbar als die Ionen unterhalb der Acetonmasse. Die Bildung der schweren Ionen wird auf katalytische Effekte der Schneidenoberfläche der Feldionenquelle zurückgeführt.

Unsere Messungen an Aceton wurden mit einem speziellen Massenspektrometer durchgeführt. Es ge-

stattet durch differentiell Pumpen in Verbindung mit einer Molekularstrahltechnik insbesondere instabile Moleküle und Molekülkomplexe zu untersuchen.

Es wurde Aceton⁷ mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,5% benutzt. Als Trägergas wurde nachgereinigter Stickstoff oder Argon verwendet, dessen Reinheitsgrad mit dem Massenspektrometer direkt überprüft wurde und keine für diese Versuche störenden Verunreinigungen enthielt.

a) *Positive Ionen*: Positive Ionen wurden durch Elektronenstoß mit Energien von 60 bis 200 eV, jedoch meist bei 100 eV erzeugt. Die Elektronenströme betrugen dabei 0,1 bis 60 μA . Der Linienreichtum des Massenspektrums für positive Ionen geht weit über die Zahl der bisher veröffentlichten Massenlinien mit Massen oberhalb des Molekulargewichtes von Aceton ($M=58$) hinaus. Dieses Spektrum wurde mit einer Elektronenenergie von 130 eV aufgenommen. Abb. 1 zeigt die gut aufge-

* Diplomarbeit 1968.

¹ E. W. BECKER, K. BIER u. W. HENKES, Z. Phys. **146**, 333 [1956].

² W. HENKES, Z. Naturforsch. **16a**, 842 [1961]; **17a**, 786 [1962].

³ F. T. GREENE u. F. A. MILNE, J. Chem. Phys. **39**, 3150 [1963].

⁴ R. E. LECKENBY, E. J. ROBBINS u. P. A. TREVALION, Proc. Roy. Soc. London **1280**, 409 [1964].

⁵ J. BAUCHERT u. O.-F. HAGENA, Z. Naturforsch. **20a**, 1135 [1965].

⁶ J. H. BEYNON, A. E. FONTAINE u. B. E. JOB, Z. Naturforsch. **21a**, 776 [1966].

⁷ Firma Merck, Darmstadt, Aceton p. a.



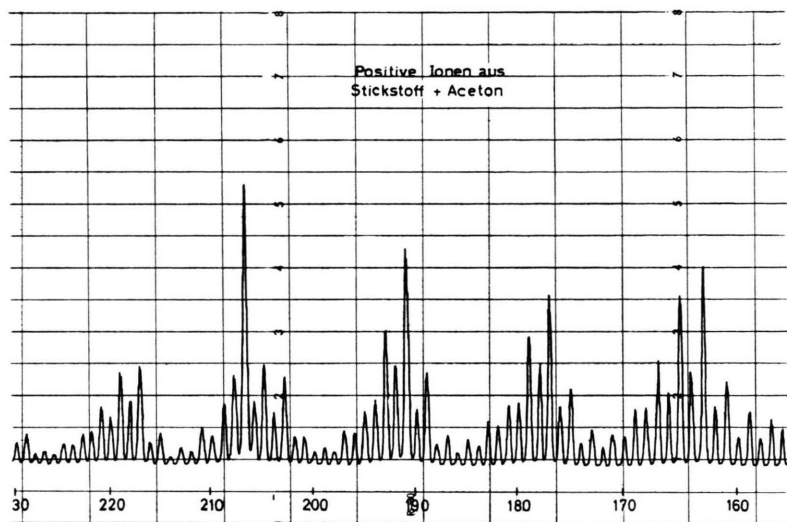


Abb. 1.

lösten Einzellinien in der Nähe der Masse 200 desselben Spektrums. Im Gegensatz zu einer früheren Veröffentlichung⁶, nach der die Ionen, deren Masse größer als die der Acetonmasse ist, im Vergleich zu den Acetonbruchstücken wesentlich schlechter zu reproduzieren seien, sind die vorliegenden Spektren dagegen auch bei den schwersten Massen einwandfrei reproduzierbar. Bei Erhöhung des Gasdruckes in der Ionenquelle des Massenspektrometers bei ungefähr 10^{-4} Torr um das Doppelte und damit auch des Druckes im Trennrohr verringerten sich die Linienhöhen bei der Masse 200, wogegen ein Anstieg der Linienhöhen bei und unterhalb der Acetonmasse zu verzeichnen war. Bei ungefähr 10^{-3} Torr in der

Ionenquelle verschwanden die Massen oberhalb der Acetonmasse vollständig, wobei die Massenlinien der Acetonmasse und darunter kräftig anstiegen. Der Memory-Effekt von Aceton lieferte interessanterweise auch nach Abschalten der Acetonzufuhr immer noch Acetonkomplexe. Dabei waren die Massenlinien mit etwa doppelter Acetonmasse vergleichsweise stärker als die höheren, während sich die Intensität des einfachen Acetons dagegen wesentlich erniedrigt hatte. Selbstverständlich erniedrigten sich die Intensitäten ganz allgemein erheblich.

b) *Negative Ionen*: Ebenso wie für positive Ionen gelang es, mit wesentlich gesteigerter Empfindlichkeit des Massenspektrometers, für nahezu alle Mas-

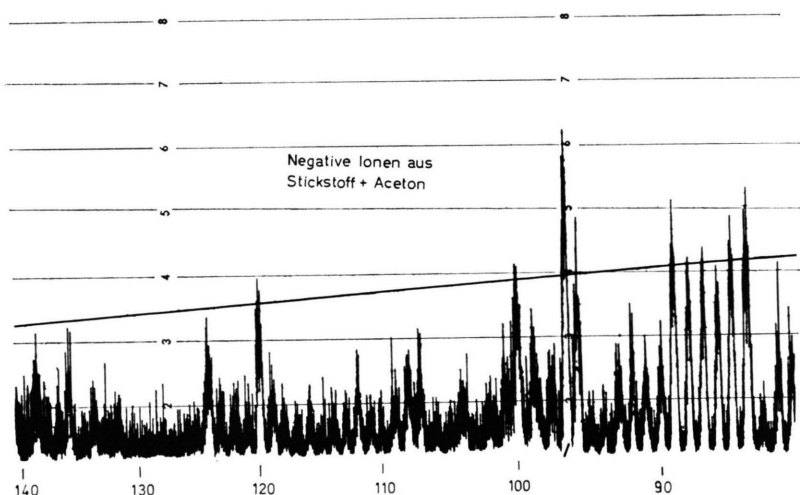


Abb. 2.

sen bis ungefähr Masse 220 negative Ionen nachzuweisen. Wiederum fallen Liniengruppen auf. In der Abb. 2 ist ein Auszug des Spektrums wiedergegeben. Die negativen Ionen hängen ebenfalls wie die positiven Ionen je nach ihrer Masse unterschiedlich vom Druck im Ionisierungsraum ab. (Abb. 3) Für kleinere Massen als die der Acetonmasse bis zur Masse 60

beobachtet. Diese Druckabhängigkeitsversuche an negativen Ionen wurden mit einer Elektronenenergie von 170 eV durchgeführt. Von den schweren Massen wurde bisher nur die Masse 72 beschrieben⁸.

Bei einem Teil der Versuche wurden die Diffusionspumpen mit Diffilen N⁹ und bei einem anderen Teil mit Siliconöl¹⁰ betrieben. Es konnte keine Änderung der gemessenen Spektren beobachtet werden.

Die hier durch Elektronenstoß gefundenen Massenlinien positiver Ionen können in Gruppen eingeteilt werden, z.B. 63, 64, 65, 67, 69, 71. Die höheren Gruppen gehen durch Hinzufügen eines Vielfachen der Masse 14 (welche einer CH₂-Gruppe entspricht) aus der ersten Gruppe hervor. Auffallend ist, daß die beiden vergleichsweise starken Massen 71 und 99, die durch Feldionisation gewonnen wurden, mit den schwersten Massen der beiden angeführten Gruppen zusammenfallen. Die Summenformeln dieser beiden Massen wurden mit C₄H₇O⁺ und C₆H₁₁O⁺ angegeben, während die nicht in diese Gruppeneinteilung einordbaren Massen 77, 115 und 117 der Feldionisation den Summenformeln



zugeordnet werden.

Sieht man von den letzteren Massenlinien ab, die allerdings auch besonders stark in dem Elektronenstoßmassenspektrum vorkommen, so können für die jeweils schwerste Masse einer Gruppe die in Tab. 1 verzeichneten Strukturformeln angegeben werden. Obwohl hier die jeweils schwerste Masse durchaus nicht die intensivste ist, kann sie doch als die Ausgangssubstanz angesehen werden, die ein Wasserstoffatom verloren hat. Dafür spricht auch, daß die durch Feldionisation nachgewiesenen Ionen, die gewöhnlich ohne starke Aufspaltung aus den neutralen Molekülen hervorgehen, mit diesen schwersten Massen zusammenfallen. Diese Gruppeneinteilung läßt sich für Massen, die kleiner als die Acetonmasse sind, fortsetzen und führt dort zu den Massen

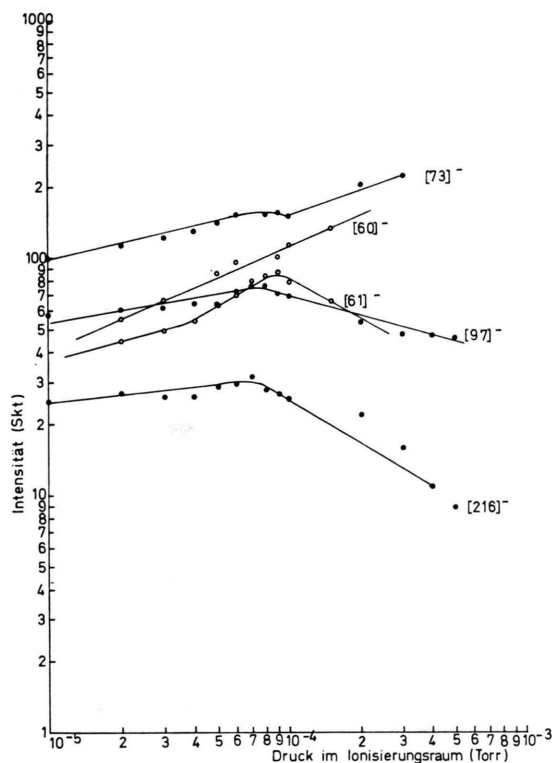


Abb. 3.

besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität des Ionenstromes und dem Druck im Ionisationsraum. Anders verhalten sich dagegen die Ionen ab Masse 61. Hier steigt zwar ebenfalls die Ionenintensität mit dem Druck im Ionisationsraum bei kleinen Drucken an, fällt jedoch oberhalb von ungefähr $2 \cdot 10^{-4}$ Torr wieder ab. Ein entsprechender Abfall wurde bei positiven Ionen

<i>m/e</i>	71	85	99	113	127	141	usw. bis	253
Strukturformel	CH ₃ CO · C ₂ H ₄ ⁺	CH ₃ CO · C ₃ H ₆ ⁺	CH ₃ CO · C ₄ H ₈ ⁺	CH ₃ CO · C ₅ H ₁₀ ⁺	CH ₃ CO · C ₆ H ₁₂ ⁺	CH ₃ CO · C ₇ H ₁₄ ⁺		CH ₃ CO · C ₁₅ H ₃₀ ⁺

Tab. 1.

⁸ B. C. DE SOUZA u. J. H. GREEN, J. Chem. Phys. **46**, 1421 [1967].

⁹ Firma Leybold, Köln-Bayental.



¹⁰ Firma Edwards, Frankfurt/M., Hochvakuumöl 704.

57 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2^+$) und 43 (CH_3CO^+). Davon ist die Masse 43 die weitaus intensivste des gesamten Spektrums. Die Masse 57 geht aus der Acetonmasse unter Abspaltung von Wasserstoff hervor.

Bei den negativen Ionen fällt eine andere Gesetzmäßigkeit auf. Hier bilden z. B. die Massen 48, 49, 50, 51, 52 eine Gruppe. Höhere Gruppen gehen daraus durch Hinzufügen der Masse 12 (welche einem Kohlenstoffatom entspricht) hervor. Die Intensität dieser Liniengruppen, die bis zur Masse 125 gut aufgelöst werden konnten, zeigt eine ausgeprägte Zweierperiodizität. Dabei sind die Gruppen, die mit den Massen 48, 72, 96 und 120 anfangen, etwa doppelt so intensiv, wie die jeweils um die Masse 12 verminderten Gruppen. Darüber hinaus treten weitere Gruppen bei schweren Massen auf, von denen jedoch nur die Intensität der Gruppe um Masse 220 mit der von Masse 120 vergleichbar ist. Oberhalb der Masse 120 reicht jedoch bei der allgemein geringen Intensität negativer Ionen im Vergleich zu positiven Ionen das Auflösungsvermögen der Apparatur zur genauen Identifizierung der Linien der Gruppe um 220 nicht mehr aus.

Aus Messungen mit Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden ist für positive Ionen¹¹⁻¹³ das Auftreten vielatomiger Kohlenstoffionen, die bis zur Masse 120 eine ausgeprägte Zweierstruktur aufwiesen, und für negative Ionen¹⁴ ebenfalls das Auftreten vielatomiger Kohlenstoffmoleküle, an denen aber auch einige Wasserstoffatome oder Sauerstoffatome außer anderen Stoffen angelagert sein können, bekannt.

Die vorliegenden Spektren an negativen Paarbildungsionen von Aceton stimmen für die leichteste Masse einer jeden Gruppe mit den Spektren des Hochfrequenzfunkens zwischen Graphitelektroden überein. Diese leichtesten Gruppenmassen können daher als reine Kohlenstoffkomplexe angesehen werden (Tab. 2). Die Folgemassen einer jeden Gruppe gehen daraus durch Anlagerung von Wasserstoffatomen oder durch das Auftreten eines Sauerstoffatoms anstelle eines Kohlenstoffatoms hervor.

<i>m/e</i>	48	60	72	usw.	108	120	(216)
Strukturformel	C_4^-	C_5^-	C_6^-	bis	C_8^-	$\text{C}_{10}^-^a$	$\text{C}_{18}^-^b$
	a 		b 				
			z. B.				

Tab. 2.

Zur Klärung der Herkunft der schweren Ionen seien die beiden folgenden Deutungsmöglichkeiten untersucht: 1. Die schweren Ionen stammen aus Ionenmolekülprozessen und 2. schwere neutrale Molekülkomplexe werden durch Elektronenstoß ionisiert, ohne dabei völlig in ihre Einzelbestandteile zu zerbrechen.

Zur Bestätigung der ersten Annahme müßte eine quadratische Druckabhängigkeit der Intensität der einzelnen Massenlinien gemessen werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr wird für Massenlinien oberhalb der Masse 60 bei erhöhtem Druck wieder ein Abfall der Intensität beobachtet. Die schweren Ionen sind offensichtlich nicht so stark gebunden wie die leichten Ionen unterhalb der Acetonmasse und zerbrechen leicht beim Stoß mit den Molekülen bzw. Atomen des Restgases.

Die Druckabhängigkeit deutet also darauf hin, daß schon in der neutralen Gasphase nicht nur monomeres Aceton vorkommt, sondern auch dimeres und polymeres. Dabei sind die aus zwei und vier Acetonmolekülen bestehenden Komplexe gegenüber anderen bevorzugt.

Die Möglichkeit, daß die Massenlinien aus den Ölen der Diffusionspumpen stammen, kann wegen der ausgesprochenen Abhängigkeit der Intensität vom Acetonpartialdruck und der Verwendung zweier Treibmittel mit wesentlich verschiedenen Massenspektren¹⁴ ausgeschlossen werden.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Professor H. NEUERT unseren Dank aussprechen, daß wir diese Versuche an seinem Institut durchführen konnten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanken wir die Mittel zum Bau des Massenspektrometers.

¹¹ E. DÖRNENBURG u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **14a**, 765 [1959].

¹² E. DÖRNENBURG, H. HINTENBERGER u. J. FRANZEN, Z. Naturforsch. **16a**, 532 [1961].

¹³ K. D. SCHUY, J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **19a**, 153 [1964].

¹⁴ M. VON ARDENNE, K. STEINFELDER u. R. TÜMLER, Vakuum-Technik **12**, 135 [1963].