

# Die Ionisierungsquerschnitte von Kohlenwasserstoffen und deren Sauerstoffderivaten

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig  
(Direktor: Prof. Dr. H. KOCH)

H.-J. GROSSE und H.-K. BOTHE

(Z. Naturforsch. **23a**, 1583 – 1590 [1968]; eingegangen am 2. April 1968)

Es wird eine Apparatur zur Bestimmung der relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte organischer Moleküle bei Elektronenstoß beschrieben. Als Elektronenquelle wird der  $\beta$ -Strahler Krypton-85 verwendet. Der Gesamtfehler der Meßwerte ist kleiner als 2%. Ein Vergleich der experimentell ermittelten Werte, mit den nach einem Verfahren von OTVOS und STEVENSON berechneten Daten ergibt für eine Reihe organischer Moleküle Abweichungen größer als 2% (z.B. 1,4-Dioxan 6,9%). Führt man empirisch ermittelte „Bindungsquerschnitte“ ein, kann der von OTVOS und STEVENSON vernachlässigte Einfluß der chemischen Bindung auf die Größe des Ionisierungsquerschnittes berücksichtigt werden. Die mit diesen „Bindungsquerschnitten“ berechneten Ionisierungsquerschnitte stimmen innerhalb des Meßfehlers mit den gemessenen Werten überein.

Der Ionisierungsquerschnitt  $\sigma$  [cm<sup>2</sup>] eines Atoms oder Moleküls kann ermittelt werden, indem man den Strom der positiven Ionen  $i^+$  mißt, den ein Elektronenstrom  $i^-$  in einem Gas mit  $n$  Atomen oder Molekülen pro cm<sup>3</sup> längs einer Strecke  $x$  erzeugt:

$$i^+ = i^- n \sigma x. \quad (1)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist die Bedingung des Einzel-Elektronenstoßes

$$x n \sigma \ll 1. \quad (2)$$

BETHE<sup>1</sup> führt die Größe des Ionisierungsquerschnittes von Atomen auf die Struktur der Elektronenhülle zurück. Eine exakte Berechnung des Ionisierungsquerschnittes ist hierdurch jedoch nicht möglich, weil sich einige Parameter (z. B. Ionisierungsfaktoren) nur ungenau abschätzen lassen. Unter vereinfachenden Annahmen berechneten OTVOS und STEVENSON<sup>2</sup> die Ionisierungsquerschnitte von Atomen  $\sigma_A$  relativ zu Wasserstoff aus der gewichteten Summe der Hüllenelektronen mit einem Ionisierungspotential  $< 35$  eV, wobei als Gewichte die mittleren Quadrate der Radien der entsprechenden Elektronenschalen dienten. Die mittleren Radiusquadrate wurden nach einer von PAULING und WILSON<sup>3</sup> angegebenen Gleichung ermittelt. Eine kritische Einschätzung dieses Näherungsverfahrens bezüglich Genauigkeit und Anwendungsbereich erfolgte durch MANN<sup>4</sup>.

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

<sup>2</sup> J. W. OTVOS u. D. P. STEVENSON, J. Am. Chem. Soc. **78**, 546 [1956].

<sup>3</sup> L. PAULING u. E. B. WILSON, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw Hill Book, New York 1935, p. 144.

Die Berechnung molekularer Ionisierungsquerschnitte  $\sigma_M$  ist nach OTVOS und STEVENSON durch die Summation der entsprechenden atomaren Ionisierungsquerschnitte  $\sigma_A$  möglich. Bei einer derartigen Berechnung molekularer Ionisierungsquerschnitte wird die Änderung der atomaren Elektronenzustände infolge der Bindung der Atome zu einem Molekül nicht berücksichtigt, die eine Abhängigkeit des molekularen Ionisierungsquerschnittes von der Art der chemischen Bindung zwischen den Atomen ( $\sigma$ -Bindung,  $\pi$ -Bindung) bewirkt. Außerdem wird die Energieabhängigkeit der relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte von Molekülen vernachlässigt.

Die Ionisierungsquerschnitte organischer Verbindungen gewinnen u. a. im Rahmen der Gas-Chromatographie praktische Bedeutung. Ihre Kenntnis ermöglicht die quantitative Bestimmung der Masse der gas-chromatographisch getrennten Komponenten mit einem Ionisierungsquerschnittsdetektor<sup>5</sup> ohne experimentell zu ermittelnde Eichfaktoren.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Bestimmung der Ionisierungsquerschnitte von verdampfbaren organischen Substanzen mit Hilfe eines Ionisierungsquerschnittsdetektors berichtet, und ein einfaches Verfahren zur Berechnung molekularer Ionisierungsquerschnitte angegeben, das den Einfluß der chemischen Bindung auf die Größe des Ionisierungsquerschnittes von Molekülen berücksichtigt.

<sup>4</sup> J. B. MANN, J. Chem. Phys. **46**, 1646 [1967].

<sup>5</sup> H. BOER, Vapour Phase Chromatography (herausgeg. von DESTY) Vol. I, Butterworths, London 1957.



# 1 Die Bestimmung von Ionisierungsquerschnitten organischer Moleküle durch Ionisationsstrommessungen

Alle bisher bekannten Verfahren der experimentellen Bestimmung der Ionisierungsquerschnitte organischer Moleküle durch Ionisationsstrommessungen lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen:

- a) Einzel-Elektronenstoß-Methode,
- b) Mehrfach-Elektronenstoß-Methode.

Die absoluten Werte der Ionisierungsquerschnitte organischer Moleküle wurden sowohl bei niedrigen als auch hohen Energien des stoßenden Elektrons unter Einzel-Elektronenstoß-Bedingungen (2) mit Hilfe von Gl. (1) u. a. von TATE und SMITH<sup>6</sup>, TOZER<sup>7</sup> und SCHRAM u. Mitarb.<sup>8</sup> ermittelt. Um eine hinreichend hohe Genauigkeit zu erreichen, sind bei derartigen Messungen oft unübersichtliche Korrekturen<sup>7,9</sup> und ein großer experimenteller Aufwand nötig. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Druckmessung hochsiedender organischer Verbindungen<sup>8,9,10</sup>, die zur genauen Berechnung der Zahl der Moleküle pro cm<sup>3</sup> erforderlich ist.

Relative Werte der Ionisierungsquerschnitte, die zu einer Überprüfung der von OTVOS und STEVENSON berechneten Daten und zur Feststellung des Einflusses der chemischen Bindung auf die Größe des Ionisierungsquerschnittes von Molekülen ausreichen, wurden von OTVOS und STEVENSON<sup>2</sup> und LAMPE, FRANKLIN, FIELD<sup>11</sup> unter Einzel-Elektronenstoß-Bedingungen (2) mit Hilfe von Massenspektrometer-Elektronenquellen gemessen. Diese Methode vermeidet zwar verschiedene Fehlerquellen und Schwierigkeiten der Absolutmessung; eine Druckbestimmung läßt sich jedoch auch hier nicht umgehen. Auch kann die Verwendung von 75 eV-Elektronen zu Differenzen zwischen den derart erhaltenen Daten und den von OTVOS und STEVENSON berechneten führen, da nach MANN<sup>4</sup> das Verfahren von OTVOS und STEVENSON nur für hohe Energien (> 400 eV) des stoßenden Elektrons gilt.

OTVOS und STEVENSON<sup>2</sup> bestimmten außerdem die relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte organischer Moleküle aus den positiven Ionenströmen der Testsubstanzen und einer Vergleichs-

substanz, die durch  $\beta$ -Strahlung bei Normaldruck in einer Ionisationskammer erzeugt werden. Im Gegensatz zur Einzel-Elektronenstoß-Methode bereitet hier die Druckmessung auch bei hochsiedenden organischen Verbindungen keine Schwierigkeiten. Andererseits ist jedoch bei derartigen  $\beta$ -Strahlungsmessungen bei Normaldruck zu berücksichtigen, daß die  $\beta$ -Strahlung ein breites Energiespektrum besitzt und die Einzel-Elektronenstoß-Bedingung (2) nicht erfüllt ist.

Für Messungen an höher siedenden Verbindungen erschien es uns zweckmäßig, die Ionisationskammer nicht 100-proz. mit dem Dampf der Substanz auszufüllen, deren Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_x$  bestimmt werden soll, sondern ein Trägergas mit einem möglichst kleinen Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_T$ , das die Testsubstanz in geringer bekannter Konzentration  $[c_x]$  enthält, durch den Ionisationsraum zu leiten. Durch Anwesenheit des Testgases wird der Ionisationsstrom  $i_0$  des reinen Trägergases um einen Betrag  $\Delta i$  vergrößert, so daß sich bei konstantem Druck (Normaldruck) in der Ionisationskammer der Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_x$  relativ zu  $\sigma_T$  ergibt:

$$\sigma_x = \left( \frac{\Delta i}{i_0[c_x]} + 1 \right) \sigma_T. \quad (3)$$

Geeignet ist für derartige Messungen ein Ionisierungsquerschnittsdetektor<sup>5</sup>, wie er in der Gas-Chromatographie verwendet wird. Zur Ermittlung des Ionisierungsquerschnittes  $\sigma_x$  nach Gl. (3) ist eine Relativmessung der Ionisationsströme mit und ohne Testsubstanz erforderlich. Schwierigkeiten bereitet die Einstellung einer definierten molaren Konzentration  $[c_x]$ . Diese Bestimmung von  $[c_x]$  kann umgangen werden, wenn man den Ionisierungsquerschnittsdetektor mit einer gas-chromatographischen Apparatur (Abb. 1) koppelt. Bei diesem von uns zur Bestimmung der Ionisierungsquerschnitte organischer Moleküle angewandten Verfahren wird durch Auswiegen relativ großer Mengen Testsubstanz mit dem unbekannten Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_x$  und einer Vergleichssubstanz mit dem Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_v$  ein definiertes Gemisch hergestellt, von dem weniger als 10  $\mu$ l in den Trägergasstrom verdampft und durch die gas-chromatographische Säule

<sup>6</sup> J. TATE u. P. T. SMITH, Phys. Rev. **39**, 270 [1932].

<sup>7</sup> A. TOZER, J. Electron. Control **4**, 149 [1958].

<sup>8</sup> B. L. SCHRAM, M. J. VAN DER WIEL, F. J. DE HEER u. H. R. MOUSTAFA, J. Chem. Phys. **44**, 49 [1966].

<sup>9</sup> B. L. SCHRAM, F. J. DE HEER, M. J. VAN DER WIEL u. M. J. KISTEMAKER, Physica **31**, 94 [1965].

<sup>10</sup> P. KEBARLE u. E. W. GODBOLE, J. Chem. Phys. **36**, 302 [1962].

<sup>11</sup> F. W. LAMPE, J. L. FRANKLIN u. F. H. FIELD, J. Am. Chem. Soc. **78**, 6129 [1957].

geleitet wird. Die Komponenten des Gemisches werden in der Säule getrennt und passieren nacheinander den Ionisierungsquerschnittsdetektor, der sich am Ausgang der Säule befindet. Dabei ändert sich jeweils der Strom der positiven Ionen im Detektor, so daß ein Schreiber nacheinander die Bergflächen  $F_x$  und  $F_v$  über der bei reinem Trägergas registrierten Grundlinie registriert. Der Ionisierungsquerschnitt der Testsubstanz ergibt sich jetzt zu

$$\sigma_x = c \cdot \sigma_v + (1 - c) \sigma_T \quad (4)$$

mit

$$c = \frac{m_v}{m_x} \frac{M_x}{M_v} \frac{F_x}{F_v},$$

wobei  $M_x$  und  $M_v$  die Molekulargewichte und  $m_v/m_x$  das Massenverhältnis des Gemisches sind. Zur Bestimmung des Ionisierungsquerschnittes  $\sigma_x$  muß also nur das Massenverhältnis der beiden Komponenten durch Einwiegen sehr genau eingestellt und das Verhältnis der Bergflächen  $F_x/F_v$  im Chromatogramm möglichst exakt ausgemessen werden. Weiterhin ist die Kenntnis des Verhältnisses der Ionisierungsquerschnitte von Vergleichssubstanz und Trägergas erforderlich. Ein Fehler von  $\sigma_T$  wirkt sich nur unwesentlich auf das Ergebnis aus, wenn  $\sigma_v, \sigma_x \gg \sigma_T$  sind. Diese Forderung läßt sich bei der Bestimmung von Ionisierungsquerschnitten organischer Moleküle durch Verwendung des Trägergases  $H_2$  gut realisieren.

## 2. Experimentelle Anordnung

Die zur Bestimmung der Ionisierungsquerschnitte von Kohlenwasserstoffen und deren Sauerstoffderivaten verwendete Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Der Probengeber, die gas-chromatographische Trennsäule und die

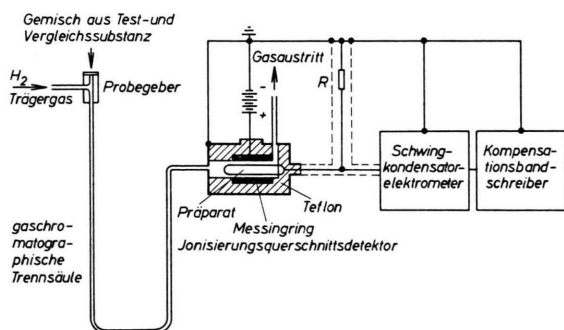


Abb. 1. Meßanordnung zur Bestimmung der Ionisierungsquerschnitte organischer Moleküle.

Ionisationskammer befinden sich in einem Thermostaten, so daß Substanzen mit Siedepunkten um 200 °C ausgemessen werden konnten. Als Ionisationskammer diente ein von BOTHE<sup>12</sup> beschriebener Ionisierungsquerschnittsdetektor. Dieser Detektor enthält ein Präparat AI der Isocommerz GmbH., Berlin, als Strahlenquelle, das aus einem mit Krypton-85 gefüllten Edelstahlzylinder (Wandstärke 0,1 mm) besteht. Das Präparat dient gleichzeitig als Meßelektrode der positiven Ionen. Es ist deshalb über einen Widerstand  $R$  ( $10^{10} \Omega$ ) geerdet. Ein Messingring, der mit dem positiven Pol der Spannungsquelle ( $U = 100$  V) verbunden ist, umgibt den Edelstahlzylinder in einem Abstand von 2 mm. Der Strom der positiven Ionen des reinen Trägergases  $H_2$  beträgt ca.  $2 \cdot 10^{-11}$  A und wird kompensiert. Seine durch die jeweilige Komponente des Gemisches hervorgerufene Änderung wird als Spannungsabfall am Widerstand  $R$  mit einem Schwingkondensatorelektrometer gemessen und mit einem Kompensationsbandschreiber registriert.

## 3. Experimentelle Ergebnisse und Abschätzung möglicher Fehler

Die in Tab. 1, Spalte 2, dargestellten Ionisierungsquerschnitte  $\sigma_x$  werden nach dem letzten der in Abschn. 1 beschriebenen Verfahren relativ zu Pentan ( $\sigma_v = 32,8$ ) ermittelt. Die Wahl dieses Wertes  $\sigma_v$  ermöglicht einen direkten Vergleich mit den von Otvos und Stevenson berechneten Ionisierungsquerschnitten. Für den zur Bestimmung des Ionisierungsquerschnittes  $\sigma_x$  nach Gl. (4) erforderlichen Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_T$  des Trägergases  $H_2$  liefert das Verfahren von Otvos und Stevenson einen Wert von 2,00. Messungen verschiedener Autoren<sup>13,14</sup> zeigten jedoch, daß gerade bei der Berechnung des Ionisierungsquerschnittes des Wasserstoffmoleküls die Additionsregel von Otvos und Stevenson einen zu großen Wert ergibt. Wir verwendeten deshalb einen Wert  $\sigma_T = 1,3$ , der sich aus den Messungen von SCHRAM u. Mitarb.<sup>8,15</sup> relativ zu Pentan ( $\sigma_v = 32,8$ ) ergibt.

Die Genauigkeit einer Bestimmung relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte organischer Moleküle mit Hilfe der oben beschriebenen Methode hängt ab von der Genauigkeit der Messung der Größen in Gl. (4) und von der Meßmethode selbst (Mehrfach-Elektronenstoß,  $\beta$ -Strahlung). Der Hauptanteil des zuerst genannten Fehlers resultiert aus der Ermittlung des Bergflächenverhältnisses  $F_x/F_v$ , in das die Genauigkeit der Flächenauswertung mit Hilfe eines Planimeters, Nichtlinearitäten des Elektrometers

<sup>12</sup> H.-K. BOTHE, Isotopentechnik **1**, 163 [1960/61].

<sup>13</sup> W. L. FITE u. R. T. BRACKMANN, Phys. Rev. **112**, 1141 [1958].

<sup>14</sup> E. W. ROTHE, L. L. MARINO, R. H. NEYABER u. S. M. TRUJILLO, Phys. Rev. **125**, 582 [1962].

Verbindung	Formel	1	2	3	4	5	6	7	8
		Zahl der Elektronen im Molekül <i>Z</i>	Eigene Messun- gen  <i>σ<sub>x</sub></i>	nach OTVOS und STEVENSON (1)  <i>σ<sub>M</sub></i>	Ionisierungsquerschnitte berechnet				
					nach OTVOS und STEVENSON (2)  <i>σ<sub>M'</sub></i>	nach OTVOS und STEVENSON (2)  <i>σ<sub>x</sub> − σ<sub>M'</sub></i>	aus „Bindungs- querschnitten“  <i>σ<sub>B</sub></i>	aus „Bindungs- querschnitten“  <i>σ<sub>x</sub> − σ<sub>B</sub></i>	
									<i>σ<sub>x</sub></i> o/o
<i>Alkane</i>									
Methan	CH <sub>4</sub>	10		8,16		8,06		7,80	
Äthan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18		14,3		14,2		14,1	
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	26		20,5		20,4		20,3	
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	34		26,6		26,6		26,6	
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	42	32,8	32,8	—	32,8	—	32,8	—
Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	50	38,9	39,0	− 0,3	39,0	− 0,3	39,1	− 0,5
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	58	45,2	45,1	0,2	45,2	—	45,3	− 0,2
Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	66	51,8	51,3	1,0	51,4	0,8	51,6	0,4
Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	74	57,9	57,4	0,9	57,5	0,7	57,8	0,2
Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	82	64,1	63,6	0,8	63,7	0,6	64,1	—
cyclo-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	48	37,9	37,0	2,4	37,1	2,1	37,5	1,1
<i>Alkohole</i>									
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	18	11,78	11,45	2,8	11,54	2,0	11,86	− 0,7
Äthanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	26	18,1	17,6	2,8	17,7	2,2	18,1	—
Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	34	24,5	23,8	2,9	23,9	2,4	24,4	0,4
i-Propanol	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	34	24,6	23,8	3,2	23,9	2,8	24,4	0,8
Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	42	30,6	29,9	2,3	30,1	1,6	30,6	—
i-Butanol	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	42	30,7	29,9	2,6	30,1	2,0	30,6	0,3
Amylalkohol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	50	36,6	36,1	1,4	36,3	0,8	36,9	− 0,8
Allylalkohol	CH <sub>2</sub> : C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH	32	22,6	21,8	3,5	22,0	2,6	22,4	0,9
<i>Aldehyde</i>									
Acetaldehyd	CH <sub>3</sub> CHO	24	15,1	15,6	− 3,3	15,9	− 5,3	15,3	− 1,3
<i>Ketone</i>									
Dimethylketon	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	32	21,6	21,8	− 0,9	22,0	− 1,9	21,5	− 0,5
Methyläthylketon	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40	28,1	27,9	0,7	28,2	− 0,4	27,8	1,1
Methylpropylketon	CH <sub>3</sub> COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48	34,0	34,1	− 0,3	34,4	− 1,2	34,0	—
Diäthylketon	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48	34,2	34,1	0,3	34,4	− 0,9	34,0	0,6

Tab. 1. Zusammenstellung der Ionisierungsquerschnitte. (1) Die Werte  $\sigma_M$  wurden berechnet aus  $\sigma_A(H) = 1,00$ ;  $\sigma_A(C)$  normiert auf Pentan ( $\sigma_v = 32,8$ ); die Werte  $\sigma'_A$  ergeben sich nach der Methode von OTVOS und STEVENSON bei Verwendung „reinst“. Eine Überprüfung der Reinheit einer jeden Substanz

und Schreibers, Änderungen der Temperatur, des Druckes und der Trägergasgeschwindigkeit während einer Messung und Abweichungen vom ursprünglichen Mischungsverhältnis durch unterschiedliche Verdunstung der Test- und Vergleichssubstanz beim Einspritzen in den Trägergasstrom eingehen. Der Fehler bei der Herstellung der Mischung aus Test- und Vergleichssubstanz ist durch Verwendung hinreichend großer Substanzmengen vernachlässigbar. Auch wird die Größe des Ionisierungsquerschnittes  $\sigma_x$  durch einen Fehler des Ionisierungsquerschnittes  $\sigma_T$  des Trägergases von 5% im ungünstigsten Fall ( $(1 - c = 0,5)$ ) nur um 0,1% verfälscht. Die Größe dieser Fehler wurde mit insgesamt 1% abgeschätzt.

Die der Meßmethode zugrunde liegenden Fehler entstehen durch die Verwendung von  $\beta$ -Strahlung als Elektronenquelle und die Verletzung der Einzel-Elektronenstoß-Bedingung (2). So bewirkt die Benutzung von Elektronen unterschiedlicher Energie infolge der Energieabhängigkeit der relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte eine Verfälschung des Meßwertes. Um diesen Fehler abzuschätzen, wurde das aus dem Edelstahlzylinder austretende  $\beta$ -Spektrum berechnet. Wir erhielten eine wahrscheinlichste Energie von 135 keV und eine maximale Energie von 515 keV. Weiterhin wurden mit Hilfe der relativistischen Gleichung von MILLER und PLATZMAN<sup>15</sup>

<sup>15</sup> W. F. MILLER u. R. L. PLATZMAN, Proc. Roy. Soc. London **70**, 299 [1957].



Verbindung	Formel	1	2	3	4	5	6	7	8	
		Zahl der Elektronen im Molekül $Z$	Eigene Messungen $\sigma_x$	nach OTVOS und STEVENSON (1) $\sigma_M$	Ionisierungsquerschnitte berechnet					
					nach OTVOS und STEVENSON (1) $\sigma_x - \sigma_M$	nach OTVOS und STEVENSON (2) $\sigma_{M'}$	nach OTVOS und STEVENSON (2) $\sigma_x - \sigma_{M'}$	aus „Bindungs- querschnitten“ $\sigma_B$	aus „Bindungs- querschnitten“ $\sigma_x - \sigma_B$	
$\sigma_x$	$\sigma_x - \sigma_M$	$\sigma_{M'}$	$\sigma_x - \sigma_{M'}$	$\sigma_B$	$\sigma_x - \sigma_B$					
%	%	%	%	%	%					
<i>Äther</i>										
Diäthyläther	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	42	30,5	29,9	2,0	30,1	1,3	30,6	— 0,3	
Dipropyläther	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O	58	43,0	42,3	1,6	42,5	1,2	43,1	— 0,2	
Dibutyläther	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	74	56,3	54,6	3,0	54,8	2,7	55,6	1,2	
i-Amyläther	i-(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>2</sub> O	90	69,1	66,9	3,2	69,1	—	68,1	1,5	
<i>Ester</i>										
A.S.-methylester	HCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	32	19,3	18,9	2,1	19,3	—	19,3	—	
A.S.-propylester	HCO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48	32,4	31,2	3,7	31,7	— 2,2	31,8	1,9	
E.S.-äthylester	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48	31,8	31,2	1,9	31,7	0,3	31,8	—	
E.S.-butylester	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64	44,7	43,5	2,7	44,1	1,4	44,3	0,9	
E.S.-i-butylester	i-CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64	44,7	43,5	2,7	44,1	1,4	44,3	0,9	
P.S.-methylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	48	32,0	31,2	2,5	31,7	0,9	31,8	0,6	
P.S.-äthylester	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56	38,0	37,4	1,6	37,9	0,3	38,1	— 0,3	
<i>Aromaten</i>										
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	42	31,2	30,8	1,3	31,5	— 1,0	31,5	— 1,0	
Äthylbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58	44,4	43,3	2,5	43,9	1,1	44,0	0,9	
o-Xylol	1,2-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	58	43,3	43,3	—	43,9	— 1,4	44,0	— 1,6	
m-Xylol	1,3-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	58	43,8	43,3	1,1	43,9	— 0,2	44,0	— 0,5	
p-Xylol	1,4-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	58	44,0	43,3	1,6	43,9	0,2	44,0	—	
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	50	37,6	37,1	1,3	37,7	— 0,3	37,8	0,5	
Mesitylen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	66	51,2	49,1	3,5	50,1	2,1	50,3	1,8	
<i>sonstige Verb.</i>										
Mesityloxid	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C:CHCOCH <sub>3</sub>	62	38,3	38,3	—	38,7	— 1,1	38,3	—	
Methylal	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58	28,7	27,1	5,6	27,4	4,5	28,4	1,0	
Cyclohexanol	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> CHOH	64	42,0	40,3	5,5	40,6	3,3	41,6	1,0	
Furan	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	44	25,1	23,9	4,8	24,5	2,4	25,1	—	
1,4-Dioxan	1,4 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	64	33,5	31,2	6,9	31,7	5,4	33,1	1,2	
Cyclohexanon	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	62	38,5	38,3	0,5	38,7	— 0,5	38,7	0,5	

= 4,16;  $\sigma_A(O) = 3,29^2$ . (2) Die Werte  $\sigma_{M'}$  wurden berechnet aus  $\sigma'_A(H) = 1,00$ ;  $\sigma'_A(C) = 4,61$ ;  $\sigma'_A(O) = 3,72$  und der mittleren Radiusquadrate von MANN<sup>4</sup>. — Der Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen war stets „p. a.“ bzw. erfolgte zusätzlich mit Hilfe der Gas-Chromatographie.

und der halbempirischen Formel von VRIENS<sup>16</sup> bei Verwendung der Konstanten von SCHRAM u. Mitarb.<sup>8,9</sup> auf Pentan ( $\sigma_V = 32,8$ ) bezogene relative Werte bei Energien von 75 eV, 10 keV, 135 keV und 500 keV ermittelt und mit dem Ionisierungsquerschnitt der wahrscheinlichsten Energie von 135 keV verglichen (Tab. 2). Hierbei ergab sich, daß im Gültigkeitsbereich ( $> 400$  eV) des Berechnungsverfahrens von Otvos und Stevenson die Abweichungen bezüglich des Wertes von 135 keV bei den Alkanen im Mittel 0,5% betragen.

Bei Wasserstoff sind sie jedoch wesentlich größer (4%). Zufälligerweise stimmen auch die

	$\sigma$ (75 eV)	$\sigma$ (10 keV)	$\sigma$ (135 keV)	$\sigma$ (500 keV)	$\sigma^* = 0,1\sigma$ (75 eV) + 0,9 $\sigma$ (135 keV)
CH <sub>4</sub>	6,34	6,38	6,33	6,30	6,34
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13,8	13,2	13,05	12,85	13,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	19,5	19,75	19,75	19,75	19,7
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	25,9	25,95	25,75	25,75	25,8
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	51,4	50,4	50,2	50,3	50,3
H <sub>2</sub>	2,10	1,25	1,20	1,16	1,29

Tab. 2. Abhängigkeit der relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte von der Energie des stoßenden Elektrons.

relativen Werte der Alkane im Gegensatz zu Wasserstoff bei niederen Energien (75 eV) gut mit dem Wert bei 135 keV überein. Dies ist auch der Grund

<sup>16</sup> L. VRIENS, Physica **31**, 385 [1965].

für die von STEVENSON und SCHISSLER<sup>17</sup> gefundene gute Übereinstimmung zwischen den Daten von Massenspektrometer- (75 eV) und  $\beta$ -Strahlenmessungen (<sup>90</sup>Sr, <sup>14</sup>C). Da dieses Verhalten ebenfalls bei anderen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern, Aldehyden, Ketonen, Nitrilen und Chloriden von diesen Autoren gefunden wurde, kann angenommen werden, daß der Einbau der Atome Sauerstoff, Stickstoff und Chlor in Kohlenwasserstoffe nicht die Energieabhängigkeit der relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte beeinflusst, so daß für unsere Messungen der aus der Energieabhängigkeit resultierende Fehler generell mit 0,5% angenommen werden kann. Hiermit ist auch die für die Gültigkeit der Methode von Otvos und Stevenson erforderliche Bedingung der Energieunabhängigkeit der relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte bei hohen Energien erfüllt.

Um die Größe des durch die Verletzung der Einzel-Elektronenstoß-Bedingung verursachten Fehlers abschätzen zu können, wurde die Abhängigkeit des positiven Ionenstromes von der Zahl  $n$  der Testgasmoleküle pro cm<sup>3</sup> untersucht. Hierbei ergab sich bis ca. 15  $\mu$ l Flüssigkeit der Testsubstanz eine lineare Abhängigkeit wie in Gl. (1), obwohl die Einzel-Elektronenstoß-Bedingung (2) nicht erfüllt ist. Die Entstehung dieses Linearbereiches, in dem unsere Messungen durchgeführt wurden (Flüssigkeitsmenge der Testsubstanz stets kleiner als 5  $\mu$ l), ist darauf zurückzuführen, daß der energiereiche Anteil der aus dem Testgas herausgeschlagenen Sekundärelektronen einen zusätzlichen positiven Ionenstrom erzeugt, der in guter Näherung gleich ist dem Verlust an positiven Ionen, der durch totale Absorption der niederenergetischen Elektronen des  $\beta$ -Spektrums entsteht. Dieser niederenergetische Anteil des primären  $\beta$ -Spektrums ist jedoch sehr klein. Nach BETHE<sup>1</sup> ist auch der Anteil der zur Ionisation fähigen Sekundärelektronen an der Gesamtzahl der Sekundärelektronen gering. Außerdem wächst bei niedrigen Energien die zur Bildung eines Ionenpaares nötige mittlere Energie an<sup>18,19</sup>. Eine Ionisation durch Sekundärelektronen erfolgt deshalb nur mit geringer Wahrscheinlichkeit. Nimmt man zur Fehlerabschätzung den äußerst ungünstigen Fall an, daß unter unseren Meßbedingungen

10% aller am Ionisationsprozeß beteiligten Elektronen eine mittlere Energie von 75 eV besitzen, während 50% die wahrscheinlichste Energie von 135 keV haben, so erhält man den in der letzten Spalte der Tab. 2 dargestellten Ionisierungsquerschnitt  $\sigma^*$ , der bei den Alkanen im Mittel vom Wert bei 135 keV um 0,2% abweicht. Aus den Ergebnissen von STEVENSON und SCHISSLER<sup>17</sup> (s. o.) ist zu folgern, daß der durch Sekundäronisation entstehende Fehler im Linearbereich für alle Testsubstanzen mit 0,2% angenommen werden kann. Der Gesamtfehler unserer Messungen läßt sich deshalb mit weniger als 2% angeben.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Trägt man die in Tab. 1, Spalte 2, dargestellten Ionisierungsquerschnitte  $\sigma_x$  homologer Reihen (Alkane, Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Ester) über der Zahl der im Molekül vorhandenen Elek-

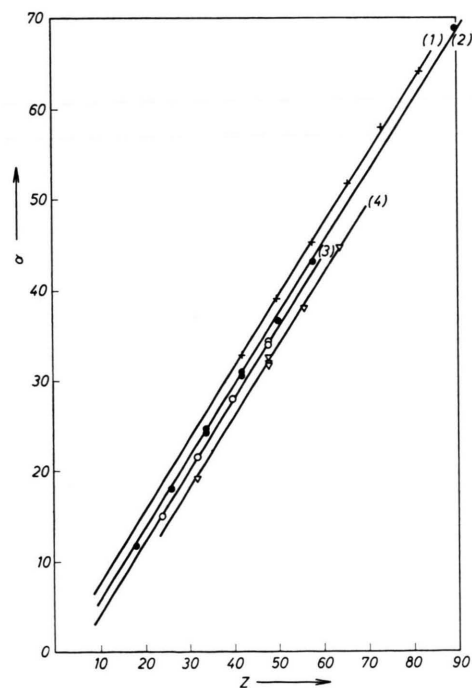


Abb. 2. Abhängigkeit des Ionisierungsquerschnitts (normiert auf Pentan  $\sigma_v = 32,8$ ) homologer Reihen von der Zahl der Elektronen  $Z$  im Molekül.  
(1) + Alkane; (2) • Alkohole, Äther; (3) ◊ Aldehyde, Ketone;  
(4) v Ester.

<sup>17</sup> D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, The Chemical and Biological Action of Radiation (herausgeg. von HAINSKY), Academic Press London 1961.

<sup>18</sup> A. V. ENGEL, Ionized Gases, Clarendon Press, Oxford 1965, p. 66, 67.

<sup>19</sup> W. F. MILLER, A Theoretical Study of Excitation and Ionization by Electrons in Helium, Lafayette, Indiana, zit. in D. CLAUS, Radiation Biology and Medicine, 1956.

tronen  $Z$  auf (Abb. 2), so ergibt sich in Übereinstimmung mit OTVOS und STEVENSON<sup>2</sup> eine lineare Abhängigkeit. Innerhalb unserer Fehlergrenze konnte kein Einfluß der Stellungsisomerie auf die Größe des Ionisierungsquerschnittes festgestellt werden.

Ein Vergleich der von verschiedenen Autoren<sup>2,8,11</sup> unter unterschiedlichen Bedingungen (75 eV-Einzel-Elektronenstoß, 0,6–12 keV-Einzel-Elektronenstoß,  $\beta$ -Strahlenmessung bei Normaldruck) gemessenen Ionisierungsquerschnitte der Alkane und Benzol zeigte, daß die üblichen Meßfehler nicht allein die Ursache der Differenzen zwischen den von verschiedenen Autoren gefundenen Werten sein können. Vielmehr sind diese Abweichungen offenbar auf die Normierung der einzelnen Meßwerte auf Argon zurückzuführen, da geringste Verunreinigungen gerade in diesem Gas nach JESSE und SADAUSKIS<sup>2</sup> durch Stöße 2. Art den Meßwert bedeutend verfälschen können. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurden die Werte der verschiedenen Autoren auf Pentan ( $\sigma_v = 32,8$ ) normiert (Tab. 3), wobei für die  $^{14}\text{C}$ - und  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ - $\beta$ -Strahlenmessungen der Wert des Pentans mit Hilfe der Geraden  $\sigma = f(Z)$  extrapoliert wurde. Nach einer derartigen Normierung stimmen die Angaben der einzelnen Autoren innerhalb der möglichen Fehlergrenzen gut miteinander überein (s. Spalten 8, 9), und die maximalen Abweichungen  $\Delta_{\max}$  vom Mittelwert  $\bar{\sigma}$  verteilen sich gleichmäßig auf die Meßmethoden.

Weiterhin ist zu erkennen (Spalten 7, 8), daß die von uns ermittelten Ionisierungsquerschnitt-

te ausgezeichnet mit dem Mittelwert  $\bar{\sigma}$  übereinstimmen, wodurch die Zuverlässigkeit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode bestätigt wird.

Tabelle 1, Spalte 3, enthält die nach dem Verfahren von OTVOS und STEVENSON<sup>2</sup> berechneten Ionisierungsquerschnitte  $\sigma_M$ . In Spalte 5 sind Ionisierungsquerschnitte  $\sigma'_M$  dargestellt, die nach der Methode von OTVOS und STEVENSON unter Verwendung der genaueren mittleren Radiusquadrate von MANN<sup>4</sup> berechnet wurden. Ein Vergleich dieser Werte (Spalten 4, 6) mit den experimentell bestimmten Ionisierungsquerschnitten  $\sigma_x$  zeigt, daß unser Meßfehler von weniger als 2% von der Hälfte bzw. einem Drittel der Werte  $\sigma_M$  bzw.  $\sigma'_M$  überschritten wird und fehlerhafte mittlere Quadrate der Radien von OTVOS und STEVENSON<sup>4</sup> nicht die alleinige Ursache dieser Abweichungen sind. Eine maximale Differenz ergibt sich bei 1,4-Dioxan (6,9% bis 5,4%).

Die Vermutung lag nahe, daß sich die unterschiedlichen chemischen Bindungen auf die Größe der atomaren Ionisierungsquerschnitte auswirken. Um diese Einwirkung zu berücksichtigen, ordneten wir den verschiedenen chemischen Bindungen Ionisierungsquerschnitte zu. Die Größe dieser „Bindungsquerschnitte“ wurde empirisch aus den Ionisierungsquerschnitten homologer Reihen (Tab. 4) ermittelt. Der „Bindungsquerschnitt“ der  $\pi$  (C—C)-Bindung ergab sich bei Verwendung der Kekulé-Struktur aus den aromatischen Verbindungen. Daß dies gerechtfertigt ist, wird durch die aus Allylalkohol und Mesityloxid berechneten  $\pi$  (C—C)-, „Bindungsquerschnitte“ bewiesen, die innerhalb der Fehlergrenzen

	1 LV- Quelle <sup>2</sup> $T=75\text{ eV}$	2 D2O- Quelle <sup>2</sup> $T=75\text{ eV}$	3 CEC- Quelle <sup>11</sup> $T=75\text{ eV}$	4 $^{14}\text{C}$ - $\beta$ - Strah- lung <sup>2</sup>	5 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ - $\beta$ - Strah- lung <sup>2</sup>	6 Einzel- Elektro- nenstoß- Anordn. <sup>8</sup> $T=0,6$ —12 keV	7 $^{85}\text{Kr}$ - $\beta$ - Strah- lung eigene Messung	8 Mittel- wert $\bar{\sigma}$	9 mittl. Fehler $\frac{\sigma - \bar{\sigma}}{\bar{\sigma}}$ %	10 maxi- maler Fehler $\Delta_{\max}$ %
$\text{CH}_4$	7,90	10,1 *	8,20	6,80	7,80	6,50	7,80	7,87	9,4	28,4
$\text{C}_2\text{H}_6$	15,2	14,9	14,8	12,8 *	14,6	13,4	14,1	14,3	4,9	10,5
$\text{C}_3\text{H}_8$	22,2 *	20,8	19,6	19,8	20,4	19,9	20,3	20,4	2,9	8,8
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	27,2	26,6	24,9 *	26,3	26,5	26,2	26,6	26,3	1,8	5,3
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8		32,8	32,8	—	—
$\text{iso-C}_5\text{H}_{12}$			(30,9)				32,8	32,8	—	—
$\text{neo-C}_5\text{H}_{12}$						32,8	32,8	32,8	—	—
$\text{C}_6\text{H}_{14}$			39,3				38,9	39,1	0,5	
$\text{C}_6\text{H}_6$	33,4		29,8			37,3 *	31,2	32,9	7,4	13,2

Tab. 3. Vergleich der von verschiedenen Autoren ermittelten Ionisierungsquerschnitte von Kohlenwasserstoffen (Normierung auf Pentan  $\sigma_v = 32,8$ ). \* Diese Werte besitzen die größte Abweichung zum Mittelwert.

mit dem aus aromatischen Verbindungen erhaltenen Wert übereinstimmen. Diese Tatsache vereinfacht unser Berechnungsverfahren, so daß sich für Kohlenwasserstoffe und deren Sauerstoffderivate nur 6 verschiedene Typen von „Bindungsquerschnitten“ ergeben. Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die empirisch ermittelten „Bindungsquerschnitte“ nicht nur die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen, sondern auch die der nicht an der Bindung beteiligten Hüllen- bzw. Innenschalenelektronen berücksichtigen.

Bindungs- typ	Bindungs- querschnitt	berechnet aus
(C—H)	1,95	Alkane
$\sigma$ (C—C)	2,35	Alkane
$\pi$ (C—C)	1,90	Aromaten, Allylalkohol, Mesityloxid
(O $\perp$ H)	2,81	Äther
$\sigma$ (C—O)	3,20	Ketone, Ester
$\pi$ (C $\perp$ O)	1,94	Alkohole

Tab. 4. Bindungsquerschnitte der Kohlenwasserstoffe und ihre Sauerstoffderivate (Normierung auf Pentan  $\sigma_v = 32,8$ ).

Eine Betrachtung der Größe der „Bindungsquerschnitte“ der Tab. 4 zeigt, daß entsprechende Bindungen des Sauerstoffs einen größeren Querschnitt als die des Kohlenstoffs besitzen ((O—H) > (C—H),  $\sigma$ (C—O) >  $\sigma$ (C—C),  $\pi$ (C—O) >  $\pi$ (C—C)). Dies ist auf die im Sauerstoff enthaltenen, nicht an der Bindung beteiligten Hüllenelektronen zurückzuführen. Auch besitzen die locker gebundenen  $\pi$ -Elektronen eine bedeutend niedrigere Ionisierungswahrscheinlichkeit als  $\sigma$ -Elektronen

$$(\pi(\text{C—C}) < \sigma(\text{C—C}), \pi(\text{C—O}) < \sigma(\text{C—O})).$$

Dies ist zu erklären durch die bei Anwesenheit von  $\pi$ -Elektronen entstehenden niederenergetischen, dicht beieinanderliegenden Anregungsniveaus<sup>21, 22</sup>, durch welche die Wechselwirkung zwischen stoßen-

dem Elektron und  $\pi$ -Elektron in stärkerem Maße zur Anregung und nicht zur Ablösung des  $\pi$ -Elektrons führt.

Durch Summation der „Bindungsquerschnitte“, erhält man die in Tab. 1, Spalte 7, angegebenen Ionisierungsquerschnitte  $\sigma_B$ . Ihre Abweichung (Spalte 8) zum experimentell erhaltenen Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_x$  ist in allen Fällen kleiner als 2%. Im Mittel beträgt sie nur 0,6%.

## 5. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die relativen Ionisierungsquerschnitte organischer verdampfbarer Substanzen lassen sich mit Hilfe einer gas-chromatographischen Apparatur mit Ionisierungsdetektor und Kr-85-Strahlungsquelle mit mindestens der gleichen Genauigkeit  $\pm 2\%$  bestimmen die mit den bisher verwendeten aufwendigeren Meßverfahren.

2. Ein Einfluß der Stellungsisomerie auf die Größe des Ionisierungsquerschnittes konnte innerhalb der Fehlergrenzen nicht beobachtet werden.

3. Bei Berechnung der molekularen Ionisierungsquerschnitte durch Summation der atomaren Querschnitte treten infolge des Einflusses der chemischen Bindung auf die Größe des atomaren Ionisierungsquerschnittes Abweichungen von den experimentellen Werten bis zu 7% auf.

4. Durch Einführung von „Bindungsquerschnitten“ können diese Abweichungen auf weniger als 2% (Meßfehler) reduziert werden.

5. Die „Bindungsquerschnitte“ von Sauerstoffverbindungen sind größer als die entsprechender Kohlenstoffverbindungen.  $\sigma$ -Elektronen besitzen eine höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit als  $\pi$ -Elektronen.

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

<sup>21</sup> M. J. AL-JOUBOURY u. D. W. TURNER, J. Chem. Soc. **1964**, 4434.

<sup>22</sup> M. J. AL-JOUBOURY, D. P. MAY u. D. W. TURNER, J. Chem. Soc. **1965**, 616.