

I. *Schwefel* liegt als zweifach positiv geladenes Ion mit sp^3 -Hybridisierung vor. Die negative Ladung verteilt sich zwischen den einzelnen Liganden entsprechend ihrer Elektronegativität.

II. *Schwefel* liegt als neutrales Atom mit sechs oktaedrischen sp^3d^2 σ -Orbitalen vor, wobei die Doppelbindungen durch je zwei gebogene σ -Orbitale gebildet werden.

Im Falle I würden alle Bindungswinkel $109^\circ 28'$ betragen, während im Falle II ein CSC-Winkel von 90° und ein Winkel zwischen den Doppelbindungen von 150° vorliegen müßte. Nach diesem Modell ließe ein größerer Winkel zwischen den Doppelbindungen einen größeren Beitrag der Grenzstruktur II erwarten. Damit kann auch erklärt werden, daß im Dimethylsulfodiimin, wo der Anteil der Grenzstruk-

tur II am größten ist, der S—C-Abstand am längsten ist, da dieser im Falle der Grenzstruktur II einem reinen Einfachbindungsabstand entsprechen würde. Auch der Unterschied in den CSC-Winkeln dieser drei Verbindungen läßt sich nach diesem Modell verstehen. Je größer nämlich der Winkel zwischen den Doppelbindungen, d. h. je größer der Anteil der Grenzstruktur II ist, um so kleiner muß der CSC-Winkel werden. Mit Hilfe dieses Modells kann man also den Gang der S—C-Abstände und der CSC-Bindungswinkel mit den großen Unterschieden in den Winkeln zwischen den Doppelbindungen für diese drei Moleküle rein qualitativ in Verbindung bringen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage als Leihgabe zur Verfügung stellte.

Nachweis von organischen Moleküllkomplexen über deren negative Ionen

HANS KNOF * und DIETER KRAFFT **

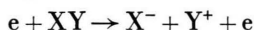
I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **25 a**, 849—852 [1970]; eingegangen am 2. April 1970)

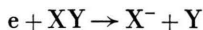
Molecular polymeres of organic compounds could be identified with a special mass spectrometer by their negative ions without fragmentation from acetone, methanol, and formic acid. Verification of these measurements was obtained by the investigation of deuterated samples. Molecular ions were measured up to trimers. Benzene and cyclohexane did not show polymer ions. The measured pressure dependence indicates preference of electron attachment in ion production against ion molecule reactions. The complexes are held together by the intermolecular dipole forces.

In einer früheren Veröffentlichung¹ wurde von dem Nachweis von Moleküllkomplexen über deren positive und negative Bruchstückionen berichtet. Da ein Nachweis mit positiven Ionen nicht ohne Fragmentierung der Moleküllkomplexe gelang, wird in der vorliegenden Arbeit versucht, die Moleküllkomplexe über deren negative Ionen nachzuweisen. Für den Bildungsmechanismus negativer Ionen kommen im wesentlichen drei Prozesse in Frage:

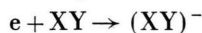
1. Paarbildung



2. Dissoziativer Resonanzeinfang

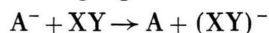


3. Resonanzeinfang

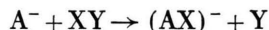


Die erwünschte reine Elektronenanlagerung durch Resonanzeinfang gelingt nur bei niedrigen Elektronenenergien. Schon ab einigen Elektronenvolt findet dissoziativer Resonanzeinfang statt. Paarbildungsprozesse treten bei höheren Energien auf. Außer durch Elektronenstoß werden negative Ionen auch bei Ionen-Molekülstoßen gebildet:

4. Ladungsübertragung



5. Ionen-Molekülreaktion



* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. KNOF, BP-Institut für Forschung und Entwicklung, D-2000 Wedel (Holstein), Moorweg 71.

** Diplomarbeit 1970.

¹ H. KNOF u. B. MAIWALD, Z. Naturforsch. **23 a**, 279 [1968].



Bei Bildung der Komplexionen durch die beiden letzteren Prozesse müßte die Druckabhängigkeit für den Molekülpeak und den polymeren Peak verschieden sein.

Apparatur

Das verwendete Massenspektrometer (Abb. 1) hat ein 60° -Sektormagnetfeld und ist mit einer Ionenquelle versehen, wie sie ähnlich früher schon durch VON AR-

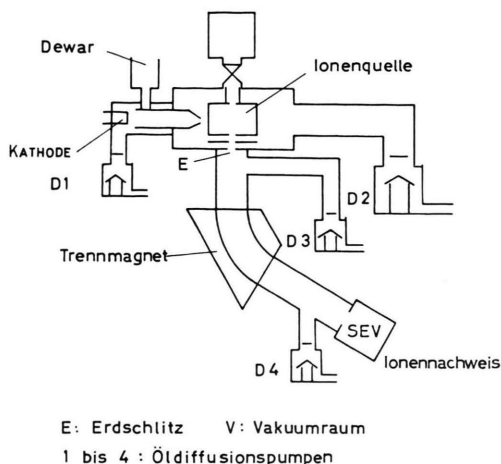


Abb. 1. Vakuumsystem des Massenspektrometers.

DENNE beschrieben wurde². Das wesentliche an diesem Aufbau besteht darin, daß die Kathode von dem Stoßraum durch ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Rohr getrennt ist. Dadurch wird eine Pyrolyse der empfindlichen Komplexe an der heißen Kathode vermieden. Die Gaszufuhr erfolgt über ein Dosierventil aus einem Vorratsbehälter, in dem sich die Probe unter ihrem Partialdampfdruck bei Zimmertemperatur befindet (bei Aceton 180 Torr). Vom Dosierventil zum Stoßraum führt ein Rohr, in dem das Gas unter verhältnismäßig hohem Druck geleitet wird. Da die Druckmessung im Raum um die Ionenquelle erfolgte, kann für den Druck im Stoßraum nur eine untere Grenze angegeben werden. Bei dem höchsten gemessenen Druck von $8 \cdot 10^{-4}$ Torr zündete eine Gasentladung.

Die oben erwähnte Trennung Kathode – Stoßraum führt zu einem langen Elektronenweg (Abb. 2). Deshalb wurde auf eine Elektronenquelle mit Fernfokussierung nach STEIGERWALD zurückgegriffen³. Die Elektronen werden mit 900 V beschleunigt, durch ein axiales Magnetfeld gebündelt und vor Eintritt in den Stoßraum auf die gewünschte Stoßenergie abgebremst. Dabei ist die Anode als Rohr ausgeführt, das durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird. So können keine Probendämpfe

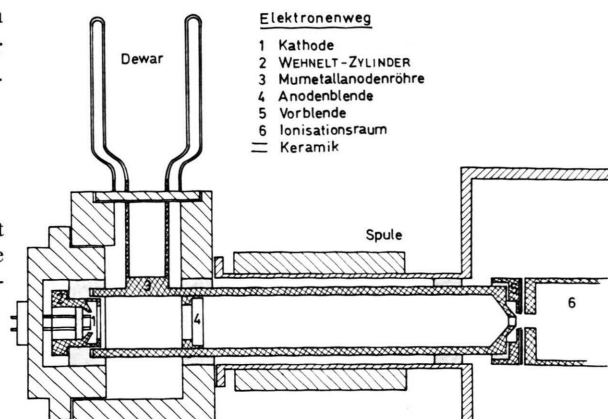


Abb. 2. Elektronenweg der Ionenquelle. Die Entfernung von der Kathode zum Stoßraum beträgt 22 cm.

zur heißen Kathode gelangen, und eine Rückströmung von Zersetzungsprodukten zum Stoßraum wird dadurch vermieden.

Meßergebnisse

Die besten Spektren wurden erhalten, wenn die Elektronenenergie im Stoßraum etwa 200 eV betrug und ein möglichst großer Druck im Stoßraum herrschte. Unter diesen Bedingungen werden durch die schnellen Primärelektronen e_p im Stoßraum zahlreiche Sekundärelektronen e_s gebildet, die durch Resonanzeinfang der Moleküle und Molekülkomplexe zur Bildung unersetzer negativer Ionen führen. Hinzu kommt bei diesen hohen Drücken noch eine Stoßstabilisierung der gebildeten negativen Ionen:

1. $XY + e_p \rightarrow (XY)^+ + e_p + e_s$ linear,
2. $XY + e_s \rightarrow (XY^*)^-$ quadratisch,
3. $(XY^*)^- + XY \rightarrow (XY)^- + XY$ kubisch.

Die Intensität der so erzeugten Ionen führt je nachdem, ob der Prozeß 2 oder 3 für die letztlich gebildeten Ionen maßgebend ist, zu einer quadratischen oder kubischen Druckabhängigkeit. Die gemessene Druckabhängigkeit bei Aceton (Abb. 3) liegt für das $(M-1)$ -Ion und das $(2M-1)$ -Ion, die beide unterhalb von 10^{-4} Torr die gleiche Druckabhängigkeit zeigen, zwischen der dritten und vierten Potenz. Das läßt auf den vorstehenden Reaktionsablauf schließen, da bei einer Bildung der Dimeren durch Ionenmolekülreaktionen ein Unterschied in der Druckabhängigkeit gegenüber dem Molekülpeak auftreten müßte.

² M. VON ARDENNE, Z. Angew. Phys. **11**, 121 [1959]. — M. VON ARDENNE, Tabellen zur Angewandten Physik, Bd. 1, Berlin 1962.

³ K. H. STEIGERWALD, Optik **5**, 469 [1949].

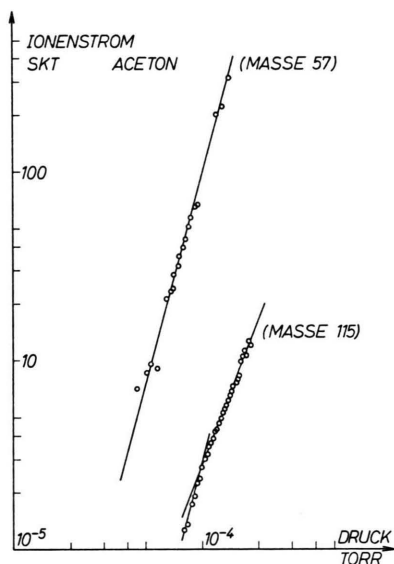


Abb. 3. Druckabhängigkeit des Ionenstromes der $(M-1)$ -Ionen (Masse 57) und $(2M-1)$ -Ionen (Masse 115) von Aceton.

Zur Identifizierung der wichtigsten Massenlinien wurde zusätzlich mit deuterierten Substanzen gearbeitet. Ein Vergleich des Acetonspektrums mit dem Hexadeuterospektrum zeigt, daß der $(M-2)$ -Peak und der $(2M-2)$ -Peak der deuterierten Substanz die intensivsten Linien des gesamten Spektrums sind, wie das bei den entsprechenden Peaks der nichtdeutierten Proben der Fall ist (Abb. 4).

Ein Vergleich des Methanolspektrums mit dem Tetramethanolspektrum zeigt ein entsprechendes

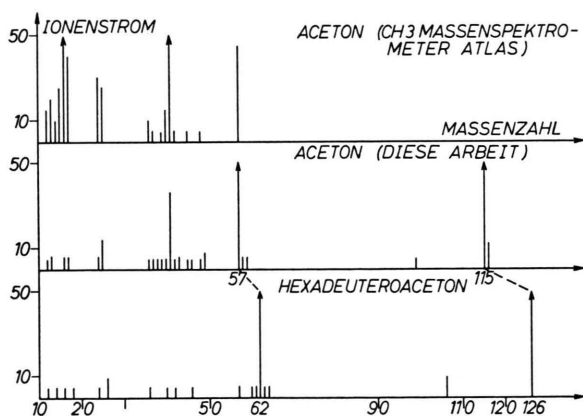


Abb. 4. Acetonspektren: Das oberste Spektrum wurde mit einem herkömmlichen Massenspektrometer im Paarbildungsbereich, das mittlere von normalem Aceton mit der in dieser Arbeit beschriebenen Ionenquelle und das untere von Hexadeuteroaceton mit derselben Ionenquelle aufgenommen.

Verhalten (Abb. 5). Bei Methanol konnte auch der $(3M-1)$ -Peak durch deuteriertes Methanol bestätigt werden, der $(4M-1)$ -Peak des Methanols ließ sich nicht durch deuteriertes Methanol bestätigen.

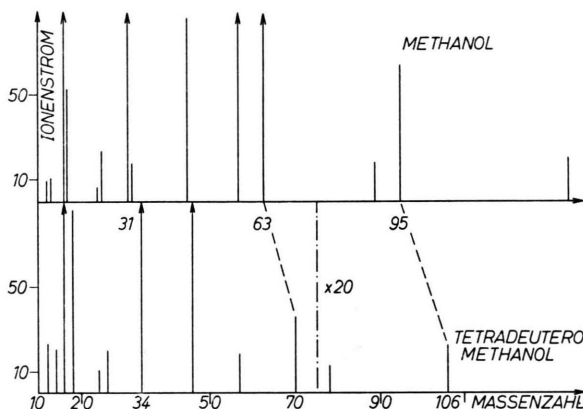


Abb. 5. Methanolspektren.

Der Vergleich des Ameisensäurespektrums mit dem des Dideuteroameisensäurespektrums zeigt wieder der $(2M-1)$ -Ionen bzw. $(2M-2)$ -Ionen und bei der Ameisensäure noch ein Ion mit der Masse 139 (Abb. 6). Dieses Ion könnte aus dem negativen Ion der trimeren Ameisensäure durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms entstehen. Da bei der Dideuteroameisensäure der entsprechende Peak fehlt, ist eine eindeutige Identifizierung nicht möglich.

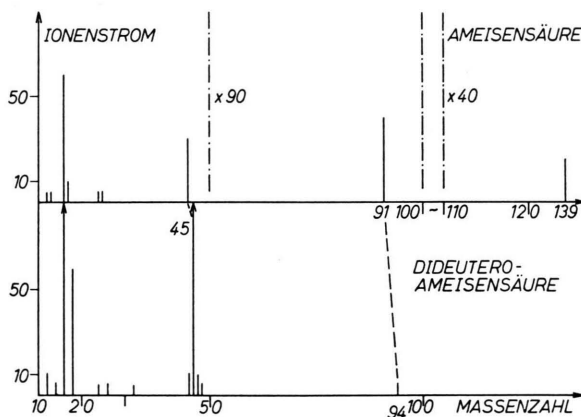


Abb. 6. Ameisensäurespektren.

Bei Benzol wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen wie zuvor nur das Molekülion gefunden und keine polymeren Ionen (Abb. 7).

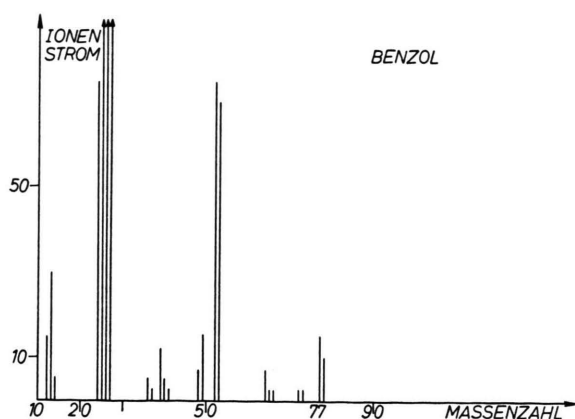


Abb. 7. Benzolspektrum.

Im Cyclohexanspektrum wurde selbst das Molekülion nicht mehr gefunden, sondern nur noch Bruchstückionen.

Die Peakverhältnisse der polymeren Ionen einer Substanz geben ein Maß für deren Konzentrationen (Tab. 1).

Die Peakverhältnisse bei deuterierten Substanzen liegen ungünstiger, so daß ein Nachweis höherer Komplexe hier schwieriger ist.

Die nichtdeuterierten Substanzen zeigen alle drei etwa das gleiche Peakverhältnis zwischen Monomeren und Dimeren. Bei diesen drei Substanzen unterscheidet sich das elektrische Dipolmoment⁴ nur um den Faktor 2 (Tab. 2). Bei der elektrischen Polarisier-

Substanz	Massen	Peakverhältnisse
Aceton	57 : 115	50 : 1
Methanol	31 : 63 : 95	550 : 10 : 1
Ameisensäure	45 : 91	70 : 1

Tab. 1. Peakverhältnisse.

Substanz	elektrisches Dipolmoment in 10^{-30} Asm	elektrische Polarisierbarkeit in 10^{-6} m ³
Aceton	9,6	150
Methanol	5,7	60
Ameisensäure	4,7	41
Benzol	0	26
Cyclohexan	0	27

Tab. 2. Dipolmomente und Molpolarisierbarkeit.

barkeit⁵ besteht ein Faktor 4. Benzol und Cyclohexan haben kein permanentes Dipolmoment, aber eine mit den anderen Substanzen vergleichbare Polarisierbarkeit. Demnach sind von den zwischenmolekularen Kräften überwiegend die Wechselwirkung zwischen den permanenten elektrischen Dipolen für die Bildung von Molekülkomplexen verantwortlich.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. NEUERT für sein förderndes Interesse und die Möglichkeit, diese Versuche an seinem Institut durchzuführen, unseren Dank aussprechen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bewilligung der erforderlichen Sachmittel.

⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. 2, Teil 6, Springer-Verlag, Berlin 1959.

⁴ Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland 1965.