

Die Ionisierungsquerschnitte von Stickstoff- und Halogen-Kohlenwasserstoffderivaten

HANS-JÖRG GROSSE und HANS-KARL BOTHE

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Radioaktivität
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Leipzig, Direktor: Prof. Dr. H. KOCH

(Z. Naturforsch. 25 a, 1970—1976 [1970]; eingegangen am 8. August 1970)

Mit einem 1968 beschriebenen Ionisierungsquerschnittsdetektor mit $Kr^{85}\beta$ -Strahlenquelle wurden die relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte von Stickstoff- und Halogen-Kohlenwasserstoffderivaten bestimmt. Führt man empirisch bestimmte „Bindungsquerschnitte“ analog zu der früheren Arbeit¹ ein, so stimmen die aus „Bindungsquerschnitten“ berechneten Ionisierungsquerschnitte innerhalb des Meßfehlers von 2% mit den gemessenen überein. Ein Vergleich der experimentell ermittelten Werte mit den nach den Verfahren von OTVOS und STEVENSON² (1956), LAMPE, FRANKLIN und FIELD³ (1957) und STEVENSON und SCHISSLER⁴ (1961) berechneten Daten zeigt, daß die Methode von OTVOS und STEVENSON zwar die günstigste Übereinstimmung für eine Reihe von Verbindungen ergibt, die maximale Abweichung bezüglich des experimentellen Ionisierungsquerschnittes bei stickstoff- und halogenhaltigen Kohlenwasserstoffderivaten jedoch 11,5% bzw. 14,7% beträgt. Die Ursache dieser Abweichungen im Gegensatz zu den aus „Bindungsquerschnitten“ erhaltenen Ionisierungsquerschnitten ist auf die Vernachlässigung des Einflusses der chemischen Bindung auf die Größe des Ionisierungsquerschnittes zurückzuführen. Die Größe der „Bindungsquerschnitte“ und ihre Anwendungsgesetze können mit Hilfe der Ultraviolet-Absorptionsspektren erklärt werden.

1. Einleitung

Die Ionisierungsquerschnitte organischer Moleküle gewinnen im Rahmen der Massenspektrometrie, Strahlenchemie und Gas-Chromatographie zunehmend an Bedeutung. Ihre Kenntnis ermöglicht u. a. die quantitative Bestimmung gas-chromatographisch getrennter Komponenten in einem Ionisierungsquerschnittsdetektor⁵ ohne experimentell zu bestimmende Eichfaktoren.

GROSSE und BOTHE¹ wiesen bei der Bestimmung der Ionisierungsquerschnitte von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoffderivaten nach, daß eine Berechnung der Ionisierungsquerschnitte von Molekülen aus Atomen nach dem häufig benutzten Näherungsverfahren von OTVOS und STEVENSON² zu Fehlern bis zu 7% führt, da der durch die Änderung der Elektronenzustände infolge der Vereinigung der Atome zu einem Molekül bedingte Einfluß der chemischen Bindung auf die Größe des Ionisierungsquerschnittes vernachlässigt wird. Durch Einführung empirisch bestimmter „Bindungsquerschnitte“ gelang es, dem Einfluß der chemischen Bindung auf einfache Weise Rechnung zu tragen, so daß die berechneten Werte der Ionisierungsquerschnitte von

40 untersuchten Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffderivaten innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlers (< 2%) ausnahmslos mit den gemessenen übereinstimmen.

Zur weiteren Bestätigung dieser Ergebnisse und zur Erweiterung der daraus zu ziehenden Folgerungen bezüglich der Wechselwirkung zwischen β -Strahlung und organischen Molekülen wurden die Untersuchungen mit der gleichen experimentellen Anordnung auf eine größere Zahl organischer Stickstoff- und Halogenverbindungen ausgedehnt und die experimentell erhaltenen und aus „Bindungsquerschnitten“ berechneten Werte mit den nach Näherungsverfahren von OTVOS und STEVENSON², LAMPE, FRANKLIN, FIELD³ und STEVENSON und SCHISSLER⁴ ermittelten Ionisierungsquerschnitten verglichen.

2. Durchführung der Messungen

Die Bestimmung relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte von Stickstoff- und Halogen-Kohlenwasserstoffderivaten wurde mit der bereits in¹ beschriebenen Meßanordnung durchgeführt. Die Komponenten eines Gemisches aus Test- und Vergleichssubstanz werden in einer gas-chromatographischen Trennsäule getrennt und passie-

Sonderdruckanforderungen an: Prof. Dr. H. KOCH, Institut für Angewandte Radioaktivität, DDR 705 Leipzig, Permoserstr. 15.

¹ H.-J. GROSSE, H.-K. BOTHE, Z. Naturforsch. 23 a, 1583 [1968].

² J. W. OTVOS u. D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. 78, 546 [1956].

³ F. W. LAMPE, J. L. FRANKLIN u. F. H. FIELD, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6129 [1957].

⁴ D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, The Chemical and Biological Action of Radiation (herausgeg. von Haisinsky) Academic Press, London 1961.

⁵ H. BOER, Vapour Phase Chromatography (herausgeg. von Desty) Vol. I, Butterworths, London 1957.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ren mit dem Trägergas Wasserstoff nacheinander den Ionisierungsquerschnittsdetektor mit Kr⁸⁵-Strahlungsquelle.

Die Trennsäule für die Halogenkohlenwasserstoffe und einige Stickstoffverbindungen (Nitrile) bestand aus einem 3 m langen Kupferrohr (Innendurchmesser 4 mm), das mit 14% Silikogummi (GESE 52, LP 122) auf Sterchamol (Korngröße 0,3–0,4 mm) als Träger gefüllt war. Um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch eine Reaktion des Kupferrohres mit Aminen zu vermeiden, wurde bei der Bestimmung relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte der Amine eine Teflonsäule (Innendurchmesser 6 mm) von 2 m Länge benutzt, die 20% Diphenylamin auf Sterchamol (Korngröße 0,2–0,4 mm) enthielt.

Um die Wirkung katalytischer Zentren des Trägermaterials zu vermeiden, die ein „Tailing“ hervorruft, das die Auswertung der Bergflächen und eine einwandfreie Trennung der Komponenten aus Test- und Vergleichssubstanz erschwert, wurde der Träger nach einem von ROTZSCHE⁶ angegebenen Verfahren mit Alkali vorbehandelt. Die vom Ionisierungsquerschnittsdetektor abgegebenen positiven Ionenströme werden mit einem Schwingkondensator-Elektrometer gemessen und die Bergflächen F_x und F_v der Test- bzw. Vergleichssubstanz über der Nulllinie des reinen Trägergases Wasserstoff von einem Kompensationsbandschreiber registriert. Der Ionisierungsquerschnitt σ_x der Testsubstanz ergibt sich zu:

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

$$\text{mit } c = \frac{m_v}{m_x} \frac{M_x}{M_v} \frac{F_x}{F_v}. \quad (1)$$

In Gl. (1) bedeuten m_v/m_x das Massenverhältnis des Gemisches aus Test- und Vergleichssubstanz, M_x und M_v ihre Molekulargewichte und σ_T den Ionisierungsquerschnitt des Trägergases Wasserstoff. Seine Größe wurde aus Einzel-Elektronenstoß-Experimenten^{7,8} relativ zu Pentan

$$(\sigma_v = 32,8) \text{ zu } \sigma_T = 1,3$$

bestimmt. Der Meßfehler der derart bestimmten Ionisierungsquerschnitte wurde in der früheren Publikation¹ mit weniger als 2% abgeschätzt. Durch gas-chromatographische Kontrolle konnte die Reinheit der zur Messung verwendeten Sustanzen untersucht und bestätigt werden.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die derart gewonnenen relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte einer Reihe von stickstoff- und halogenhaltigen Kohlenwasserstoffderivaten sind in Tab. 1, Spalte 2 zusammengestellt. Um einen direkten Vergleich mit den relativen Werten der Ionisierungsquerschnitte von OTVOS und STEVENSON² zu erhalten, wurden alle Werte auf Pentan ($\sigma_v = 32,8$) normiert.

⁶ H. ROTZSCHE, Handbuch der Gas-Chromatography (herausgeg. von Leibnitz und Struppe), Geest und Portig, Leipzig 1966.

Ebenso wie bei reinen Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffderivaten ergab sich für die homologen Reihen der Amine, Monohalogenalkane und Dichloralkane eine lineare Abhängigkeit des Ionisierungsquerschnittes σ von der Zahl der Elektronen Z im Molekül. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, liegen die ermittelten Geraden parallel zur Geraden der Alkane. Diese Parallelverschiebung weist auf den Einfluß des Substituenten hin. In Analogie zu den in¹ beschriebenen Ergebnissen ist kein Einfluß der Stellungsisomerie auf die Größe relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte festzustellen.

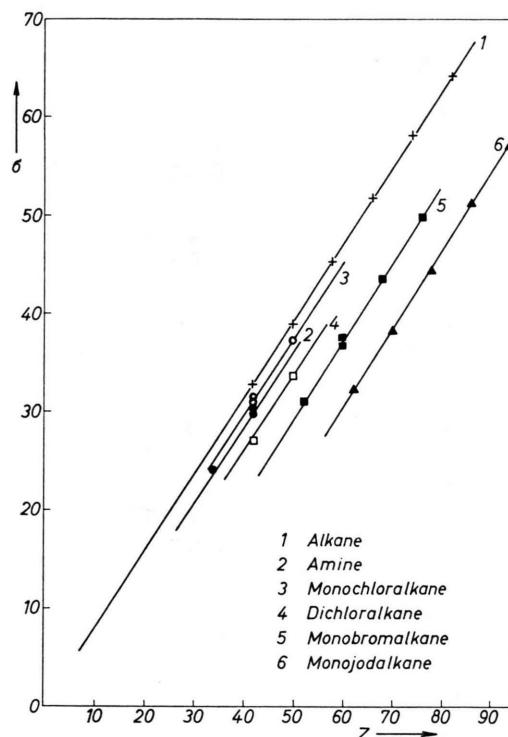


Abb. 1. Abhängigkeit des Ionisierungsquerschnittes σ homologer Reihen von der Zahl der Elektronen Z im Molekül.

4. Die Berechnung von Ionisierungsquerschnitten

Auf Grund der Tatsache, daß bereits bei Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffderivaten durch Einführung empirisch bestimmter „Bindungsquerschnitte“ die Genauigkeit bei einer Berechnung der relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte gegen-

⁷ B. L. SCHRAM, M. J. VAN DER WIEL, F. J. DE HEER u. H. R. MOUSTAFA, J. Chem. Phys. **44**, 49 [1966].

⁸ B. L. SCHRAM, F. J. DE HEER, M. J. VAN DER WIEL u. M. J. KISTEMAKER, Physica **31**, 94 [1965].

Verbindung	Formel	1 Zahl der Elek- tronen im Mo- lekül Z	2 Eigene Mes- sungen σ_x	3 aus „Bind.- querschn.“ σ_B	4 Δ_B (%)	5 σ_M	6 Δ_M (%)	7 $\sigma_{M'}$	Ionisierungsquerschnitte berechnet nach				11 σ_x	12 Δ_x (%)								
									2,10	8 $\Delta_{M'}$ (%)	9 σ_x	10 Δ_x (%)										
<i>Stickstoff-Kohlenwasserstoffderivate</i>																						
<i>Amine</i>																						
Triäthylamin	$(C_2H_5)_3N$	58	43,4	43,5	0,2	43,8	0,8	43,8	0,8	43,1	— 0,7											
(N,N)-Dimethylamin	$C_6H_5N(CH_3)_2$	66	48,5	48,4	—0,2	48,1	—0,4	48,7	0,4	43,8	— 9,7											
Diäthylamin	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	82	60,9	61,0	0,2	60,4	—0,8	61,0	0,2	55,7	— 8,5											
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	34	23,9	23,9	0	25,3	5,9	25,2	5,4	25,0	4,6											
i-Propylamin	$i-C_3H_7NH_2$	34	23,9	23,9	0	25,3	5,9	25,2	5,4	25,0	4,6											
Butylamin	$C_4H_9NH_2$	42	30,2	30,1	—0,3	31,5	4,3	31,4	4,0	31,2	3,3											
i-Butylamin	$i-C_4H_9NH_2$	42	30,0	30,1	0,3	31,5	5,0	31,4	4,7	31,2	4,0											
Allylamin	$CH_2:CH_3NH_2$	32	21,8	21,9	0,5	23,3	6,9	23,3	6,9	19,4	—11,0											
<i>Nitrile</i>																						
Propionitril	C_2H_5CN	30	19,5	19,3	—1,0	21,3	9,2	21,5	10,2	20,6	5,6	18,8	— 3,6									
Acrylnitril	$CH_2:CHCN$	28	17,3	17,3	0	19,3	11,5	19,6	13,3	19,9	15,0	13,1	—24,3									
Benzonitril	C_6H_5CN	54	36,2	36,7	1,4	38,0	5,0	38,7	6,9	37,8	4,4	31,6	—12,7									
Benzyleyanid	$C_6H_5CH_2CN$	62	42,6	43,0	0,9	44,1	3,5	44,9	6,8	45,7	7,3	37,6	—11,7									
<i>Sonstige Verbindungen</i>																						
Pyridin	C_5H_5N	42	29,2	29,0	—0,7	29,6	1,0	30,1	3,1													
Pyrrol	C_4H_5N	36	25,0	25,0	0,0	25,5	2,0	25,8	3,2													
<i>Chlor-Kohlenwasserstoffderivate</i>																						
Propylchlorid	C_3H_7Cl	42	31,3	31,2	—0,3	31,3	0	27,5	—15,3	27,0	—13,7	28,7	— 7,7									
i-Propylchlorid	$i-C_3H_7Cl$	42	31,2	31,2	0	31,3	0,3	27,5	—15,0	27,0	—13,5	28,7	— 8,0									
Butylchlorid	C_4H_9Cl	50	37,2	37,4	0,5	37,4	0,5	33,7	— 9,4	33,0	—11,3	34,7	— 6,7									
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	58	42,5	42,4	—0,2	41,8	—1,6	38,6	— 9,2	39,9	— 6,1	35,5	—16,5									
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	42	27,1	27,3	0,7	29,8	10,0	22,3	—17,7	21,2	—19,2	23,3	—14,0									
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	50	33,8	33,6	—0,6	35,9	6,2	28,5	—15,7	27,2	—16,6	29,2	—13,6									
o-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	74	53,5	53,2	—0,6	52,6	1,7	45,7	—11,6	46,3	—13,5	42,0	—21,5									
Chloroform	$CHCl_3$	58	35,6	36,0	1,1	40,6	14,0	29,4	—17,4	27,6	—22,4	28,4	—20,2									
Trichloräthylen	$CHCl:CCl_2$	64	41,6	42,4	—1,9	44,7	11,2	33,8	—15,9	33,0	—20,6	—										
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	75	44,8	44,6	—0,5	51,4	14,7	29,4	—18,5	34,0	—24,0	32,6	—27,2									
1,1,2,2-Tetrachloräthan	$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	82	50,6	50,9	0,6	57,5	13,6	42,7	—15,6	40,0	—21,0	—	—									
Tetrachloräthylen	$CCl_2:CCl_2$	80	51,1	51,1	0	55,5	8,6	36,5	—30,5	39,3	—23,1	—	—									

Bromkohlenwasserstoffderivate					
Äthylbromid	C_2H_5Br	30,9	31,0	0,3	23,5
Propylbromid	C_3H_7Br	37,4	37,3	-0,3	-24,0
i-Propylbromid	i- C_3H_9Br	60	37,2	37,3	-20,6
Butylbromid	C_4H_9Br	68	43,5	0	30,2
Amylbromid	$C_6H_{11}Br$	76	49,9	49,8	-20,1
c-Hexylbromid	$C_6H_{11}Br$	82	54,8	54,5	-16,3
Brombenzol	C_6H_5Br	76	48,3	48,5	-16,5
1,2-Dibromäthan	$CH_2Br \cdot CH_2Br$	86	45,1	45,3	-15,6
1,3-Dibrompropan	$Br(CH_2)_3Br$	94	51,8	51,5	-15,0
Bromoform	$CHBr_3$	112	53,4	53,3	-15,0
Jod-Kohlenwasserstoffderivate					
Methyljodid	CH_3J	62	32,3	32,2	-15,6
Äthyljodid	C_2H_5J	70	38,3	38,4	-15,6
Propyljodid	C_3H_7J	78	44,3	44,7	-15,6
Butyljodid	C_4H_9J	86	51,1	50,9	-15,6
Amyljjodid	$C_5H_{11}J$	94	57,0	57,2	-15,6
Jodbenzol	C_6H_5J	94	56,2	55,9	-15,6
Methylenjjodid	CH_2J_2	114	51,6	51,6	-15,6

Tab. 1. Zusammenstellung der Ionisierungsquerschnitte

über dem Verfahren von OTVOS und STEVENSON² wesentlich erhöht wird¹, erschien es zweckmäßig, derartige „Bindungsquerschnitte“ auch für stickstoff- und halogenhaltige Kohlenwasserstoffderivate einzuführen bzw. empirisch zu ermitteln.

In Tab. 2 sind diese Querschnitte zusammengestellt und die homologen Reihen und Verbindungen angegeben, aus deren Ionisierungsquerschnitt sie ermittelt wurden. Aus Gründen der Vollständigkeit werden auch bereits in¹ angegebene „Bindungsquerschnitte“ mit aufgeführt. Die Berechnung der Ionisierungsquerschnitte σ_B aus „Bindungsquerschnitten“ erfolgt durch Summation. Bei Benzol und seinen Derivaten wurde der Berechnung die Kekulé-Struktur zugrunde gelegt, bei Mehrfachbindungen das von HUND⁹ angegebene Mehrfachbindungs-Modell mit σ - und π -Elektronen. Eine Besonderheit ist bei der Berechnung mehrfach substituierter Halogenkohlenwasserstoffe zu beachten. Hier wird die Einführung von zwei unterschiedlichen Querschnitten für die Halogen-Kohlenstoff-

Bindung	„Bindungsquerschnitt“	berechnet aus:
(C—H)	1,95	Alkane
$\sigma(C-C)$	2,35	Alkane
$\pi(C-C)$	1,90	Aromaten, Allylalkohol, Mesityloxid
(N—H)	1,55	Amine ($-NH_2$)
$\sigma(C-N)$	2,39	Triäthylamin, (N,N)-Dimethylamin, Diäthylamin
$\pi(C-N)$	1,21	Nitrile
(O—H)	2,81	Alkohole
$\sigma(C-O)$	3,20	Äther
$\pi(C-O)$	1,94	Ketone, Ester
(C—Cl)'	12,8	Mono-Chlor-Alkane, Chlorbenzol
(C—Cl)''	10,6	Methylen-, Äthylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-kohlenstoff
(C—Br)'	18,9	Mono-Brom-Alkane, c-Hexylbromid, Brombenzol
(C—Br)''	16,2	1,2-Dibromäthan, 1,3-Dibrompropan, Bromoform
(C—J)'	26,3	Mono-Jod-Alkane, Jodbenzol
(C—J)''	21,4	Methylenjodid

Tab. 2. „Bindungsquerschnitte“ der Kohlenwasserstoffe und ihrer Sauerstoff-, Stickstoff-, Chlor-, Brom- und Jod-derivate (Normierung auf Pentan $\sigma_v = 32,8$).⁹ F. HUND, Z. Phys. 73, 1 [1931].

Bindung erforderlich, je nachdem es sich um das erste oder ein weiteres Halogenatom im Molekül handelt. So entspricht der ersten Halogen-Kohlenstoff-Bindung ein „Bindungsquerschnitt“ ($C-X'$), während jede weitere Halogen-Kohlenstoff-Bindung einen „Bindungsquerschnitt“ ($C-X''$) besitzt. Das Verhältnis dieser zwei „Bindungsquerschnitte“ ($(C-X')/(C-X'')$ ist für die Atome Chlor, Brom und Jod konstant und beträgt $1,20 \pm 0,02$ zu 1. Befindet sich jedoch eine ($C=C$)-Doppelbindung zwischen den Halogenatomen, so muß obige Gesetzmäßigkeit getrennt auf beide Seiten des durch die ($C=C$)-Bindung geteilten Moleküls angewendet werden. So muß beispielsweise ein „Bindungsquerschnitt“ ($C-Cl'$) und zwei „Bindungsquerschnitte“ ($C-Cl''$) bei der Berechnung des Chloroforms in die Summenformel eingesetzt werden. Dagegen wird der Ionisierungsquerschnitt des Tetrachloräthylens aus zwei „Bindungsquerschnitten“ ($C-Cl'$) und zwei „Bindungsquerschnitten“ ($C-Cl''$) ermittelt.

Die unter Beachtung obiger Gesetzmäßigkeiten aus „Bindungsquerschnitten“ berechneten relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte σ_B von stickstoff- und halogenhaltigen Kohlenwasserstoffderivaten sind in Tabelle 1, Spalte 3 angegeben. Ihre Abweichung zum Experiment Δ_B (Spalte 4) ist stets kleiner als 2%, obwohl nur einige Verbindungen zur Berechnung der „Bindungsquerschnitte“ herangezogen wurden. Die „Bindungsquerschnitte“ der früheren Arbeit¹ und der vorliegenden Publikation können deshalb innerhalb unseres Meßfehlers als „Bindungskonstanten“ der betreffenden Bindungen angesehen werden, da sie bei einer Änderung des Bindungspartners nur unwesentlich beeinflußt werden. Sie sind universell anwendbar, sofern stets nur der gleiche Substituent in den Kohlenwasserstoff eingefügt wird. Bei Nitrilen konnte Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden, wenn bei der Berechnung ihrer Ionisierungsquerschnitte die Summe eines $\sigma(C-N)$ -„Bindungsquerschnittes“ und zweier $\pi(C-N)$ -„Bindungsquerschnitte“ verwendet wurde. Ob diese Regel auch für ($C \equiv C$)-Bindungen zutrifft, müssen weitere Untersuchungen an einer größeren Zahl geeigneter Verbindungen zeigen.

Ein Vergleich zwischen experimentell ermittelten relativen Werten der Ionisierungsquerschnitte von stickstoff- und halogenhaltigen Kohlenwasserstoff-

derivaten und den nach verschiedenen Näherungsverfahren von OTVOS und STEVENSON², LAMPE, FRANKLIN, FIELD³ und STEVENSON und SCHISSLER⁴ erhaltenen ist anhand der Tab. 1 möglich, wo in den Spalten 5 bis 12 die Ionisierungsquerschnitte σ_M , $\sigma_{M'}$, σ_α , σ_χ und ihre Abweichungen Δ_M , $\Delta_{M'}$, Δ_α und Δ_χ zum experimentellen Wert σ_x angegeben sind.

Relative Werte der Ionisierungsquerschnitte σ_M werden nach OTVOS und STEVENSON² durch Summation atomarer relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte σ_A ermittelt, die in Tab. 3, Spalte 1, für die uns interessierenden Atome angegeben sind.

Atom	1 σ_A	2 $\sigma_{A'}$
H	1,00	1,00
C	4,16	4,61
N	3,84	4,12
Cl	11,8	8,61
Br	18,0	10,9
J	25,0	14,9

Tab. 3. Ionisierungsquerschnitte von Atomen nach OTVOS und STEVENSON² σ_A und OTVOS und STEVENSON² und MANN¹⁰ $\sigma_{A'}$.

In Tab. 3, Spalte 2, sind atomare Ionisierungsquerschnitte $\sigma_{A'}$ enthalten, die durch Verwendung der von MANN¹⁰ angegebenen mittleren Quadrate der Radien erhalten werden. Aus ihnen ergeben sich in gleicher Weise wie bei OTVOS und STEVENSON² durch Summation die molekularen Ionisierungsquerschnitte σ_M .

Die optischen Polarisierbarkeiten α , die zur Bestimmung von Ionisierungsquerschnitten σ_α nach LAMPE, FRANKLIN, FIELD³ erforderlich sind, wurden aus „mittleren optischen Bindungspolarisierbarkeiten“ nach WANG¹¹ und DENBIGH¹² ermittelt und auf Pentan ($\sigma_v = 32,8$) normiert. Die „mittlere optische Bindungspolarisierbarkeit“ der jeweiligen Bindung ist in Tab. 4 enthalten. Durch Messungen von STUART¹³ an Alkanen wurde fest-

Bindung	$\alpha \cdot 10^{25} \text{ cm}^3$
(C—H)	6,5
(C—C)	(6,4), 5,7 (+)
(C=C)	10,7
(C≡C)	16,6
(N—H)	7,5
(C≡N)	19,6
(C—Cl)	26,1
(C—Br)	36,0

Tab. 4. „Mittlere optische Polarisierbarkeiten“ von Bindungen $\alpha \cdot 10^{25} \text{ cm}^3$ (s. Anm. 11-14).

¹⁰ J. B. MANN, J. Chem. Phys. **46**, 1646 [1967].

¹¹ S. N. WANG, J. Chem. Phys. **7**, 1012 [1939].

¹² K. G. DENBIGH, Trans. Faraday Soc. **36**, 936 [1940].

¹³ H. A. STUART, Molekülstruktur, Springer-Verlag, Berlin 1967.

gestellt, daß der Wert der (C—C)-Bindung mit einem Fehler behaftet ist. Es wurde deshalb zur Berechnung von Ionisierungsquerschnitten die aus den Messungen von Stuart ermittelte „mittlere optische Bindungspolarisierbarkeit“ der (C—C)-Bindung (mit (+) versehen) verwendet. Die „mittlere optische Bindungspolarisierbarkeit“ der (C≡N)-Bindung gibt WOLKENSTEIN¹⁴ an. Die aus „mittleren optischen Bindungspolarisierbarkeiten“ berechneten optischen Polarisierbarkeiten stimmen mit experimentellen Werten im allgemeinen innerhalb 4% überein. Die diamagnetischen Suszeptibilitäten χ , die zur Berechnung relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte σ_χ nach STEVENSON und SCHISSLER⁴ erforderlich sind, werden durch Summation sogenannter atomarer Anteile χ_p und Strukturinkremente λ erhalten. Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Werte sind Tab. 5 zu entnehmen (s. Anm. ¹⁵), wobei bei mehrfach substituierten Halogenkohlenwasserstoffen nach LACHER¹⁶ die Beeinflussung Halogen-Halogen und Halogen-Wasserstoff berücksichtigt wurde. Die aus diamagnetischen Suszeptibilitäten erhaltenen relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte σ_χ wurden auf Pentan ($\sigma_v = 32,8$) normiert.

$\chi_p \cdot 10^6 \text{ cm}^3$	$\lambda \cdot 10^6 \text{ cm}^3$
H = — 2,93	=C=C= = + 5,45
C = — 6,0	=C=N— = + 1,6
N = — 5,55	
1 · Cl = — 18,5	
2 · Cl = — 34,4	—C≡N = + 0,8
3 · Cl = — 47,7	
4 · Cl = — 58,4	 = + 0,86
1 · Br = — 29,5	
2 · Br = — 53,9	
3 · Br = — 73,2	 = — 1,44
1 · J = — 43,7	
2 · J = — 79,8	

Tab. 5. Atomare Anteile χ_p und Strukturinkremente λ zur Bestimmung der diamagnetischen Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 \text{ cm}^3$ (s. Anm. ^{15,16}).

Ein Vergleich der Abweichungen Δ_M , $\Delta_{M'}$, Δ_χ der nach verschiedenen Näherungsverfahren berechneten Ionisierungsquerschnitte mit experimentell bestimmten zeigt, daß die Methode von OTVOS und STEVENSON² noch die zuverlässigsten Werte

ergibt. Bei Aminen mit $\sigma(C-N)$ -Bindungen, Pyrrol, Pyridin und allen Monohalogenkohlenwasserstoffen liegen die Werte Δ_M innerhalb des Meßfehlers von 2%. Bei den anderen ausgemessenen Verbindungen [Amine (—NH₂), Nitrile, Halogenkohlenwasserstoffe] sind die Abweichungen bedeutend größer und betragen bei Acrylnitril 11,5% und Tetrachlorkohlenstoff 14,7%. Alle anderen Verfahren weisen jedoch bei den Stickstoffverbindungen größere Abweichungen $\Delta_{M'}$, Δ_α , Δ_χ auf. Sie betragen bei Acrylnitril $\Delta_{M'} = 13,3\%$, $\Delta_\alpha = 15\%$ und $\Delta_\chi = 24,3\%$. Bei den Halogenkohlenwasserstoffen sind die Fehler $\Delta_{M'}$, Δ_α , Δ_χ bei allen Verbindungen größer als 2%, teilweise sogar größer als 30%.

Ein Vergleich zwischen den experimentell und den aus „Bindungsquerschnitten“ erhaltenen relativen Werten der Ionisierungsquerschnitte zeigt eine vollkommene Übereinstimmung innerhalb des Meßfehlers. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß bei einer Berechnung relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte die Abhängigkeit des Ionisierungsquerschnittes organischer Moleküle von der Art der chemischen Bindung auf empirischem Wege berücksichtigt und hierdurch die Genauigkeit der Berechnung wesentlich gesteigert werden kann.

5. Diskussion der Ergebnisse

Nach OTVOS und STEVENSON² wird die Größe des Ionisierungsquerschnittes von Atomen und Molekülen ausschließlich durch die Zahl der zur Ionisation fähigen Elektronen und die mittleren Quadrate der Radien der Elektronenbahnen bestimmt. FANO¹⁷ stellte jedoch fest, daß durch niedrigliegende Anregungsniveaus der Ionisierungsquerschnitt zugunsten des Anregungsquerschnittes vermindert wird, was bei Alkali-Atomen zu großen Abweichungen (Faktor 2) zwischen berechneten und experimentellen Werten führt. Bei Molekülen werden zusätzliche Anregungsniveaus durch Außenelektronen erzeugt, die in den Ultraviolet-Absorptionsspektren ihren unmittelbaren Ausdruck finden.

Nach Tab. 2 gilt: $\sigma(C-C) > (C-H) > \pi(C-C)$, $\sigma(C-N) > (N-H) > \pi(C-N)$ und $\sigma(C-O) > (O-H) > \pi(C-O)$.

¹⁴ W. M. WOLKENSTEIN, Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle, Teubner, Leipzig 1960.

¹⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I. Band, 3. Teil, Moleküle II, Springer-Verlag, Berlin 1951.

¹⁶ J. R. LACHER, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2067 [1947].

¹⁷ U. FANO, Phys. Rev. **70**, 44 [1946].

Betrachtet man nur die σ -Bindungen, so erhält man anders, als nach OTVOS und STEVENSON² zu vermuten: $\sigma(C-C) < \sigma(C-N) < \sigma(C-O)$. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß Stickstoffverbindungen mit $\sigma(C-N)$ -Bindungen bei größeren Wellenlängen absorbieren als $\sigma(C-O)$ -Bindungen. So absorbieren Alkohole und Äther bei 1900 Å¹⁵, während die Amine bei 2500 Å¹⁵ absorbieren. Daß zusätzliche π -Elektronen den Wert des Ionisierungsquerschnittes bedeutend vermindern, war nach den UV-Absorptionsspektren der Aldehyde und Ketone zu erwarten, da diese langwellige Vorbanden mit Maxima bei ca. 2700 Å¹⁵ besitzen. Auch bei Nitrilen (Benzonitril) ist gegenüber Benzol eine langwellige Verschiebung um ca. 400 Å¹⁵ zu beobachten, die wiederum in Einklang mit der Verminderung des „Bindungsquerschnittes“ $\pi(C-N)$ gegenüber dem $\sigma(C-N)$ -„Bindungsquerschnitt“ steht.

Die Gesetzmäßigkeiten der mehrfach substituierten Halogenkohlenwasserstoffe bei der Anwendung von zwei „Bindungsquerschnitten“ können ebenfalls mit Hilfe der UV-Absorptionsspektren erklärt werden. So absorbiert Methyljodid bei ca. 2800 Å, während Methylenjodid bei 3500 Å und Jodoform bei 4000 Å¹⁵ absorbieren. Auch die Gesetzmäßigkeit, die Werte $(C-X)'$ und $(C-X)''$ getrennt auf beide Seiten des durch eine (C=C)-Doppelbindung geteilten Moleküle anzuwenden (s. Abschnitt 4, Berechnung von Tetrachloräthylen), findet ihre Bestätigung im UV-Absorptionsspektrum von cis- und trans-C₂H₂J₂, die bei 2500 Å¹⁵ absorbieren. Die geringfügige Verschiebung von ca. 100 Å gegenüber Methyljodid ist auf die $\pi(C-C)$ -Bindung zurückzuführen.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Mit einem Ionisierungsquerschnittsdetektor mit Kr⁸⁵- β -Strahlungsquelle wurden die relativen Werte der Ionisierungsquerschnitte von stickstoff- und halogenhaltigen Kohlenwasserstoffderivaten mit einem Meßfehler kleiner als 2% bestimmt.

2. Ein Vergleich verschiedener Näherungsverfahren zur Berechnung relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte^{2,3,4} zeigte, daß die Methode von OTVOS und STEVENSON² die günstigste ist. Allerdings ist dieses Verfahren nur begrenzt anwendbar, da die Veränderung der atomaren Ionisierungsquerschnitte durch die chemische Bindung nicht berücksichtigt wird (Fehler bei Acrylnitril und Tetrachlorkohlenstoff 11,5% bzw. 14,7%).

3. Durch Einführung von empirisch bestimmten „Bindungsquerschnitten“¹ können diese Abweichungen von den experimentellen Werten auf weniger als 2% bei allen Verbindungen reduziert werden. Die „Bindungsquerschnitte“ sind folglich echte „Bindungskonstanten“, so daß die Methode der „Bindungsquerschnitte“ einen bedeutend größeren Anwendungsbereich als die bisher üblichen Näherungsverfahren zur Berechnung relativer Werte der Ionisierungsquerschnitte besitzt.

4. Die Größe und Anwendungsgesetze der „Bindungsquerschnitte“ können anhand der Werte von OTVOS und STEVENSON² und der Ultraviolet-Absorptionsspektren der untersuchten Moleküle erklärt werden.

¹⁸ H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1959.