

Feld- und Oberflächenreaktionen der Olefine

F. OKUYAMA, F. W. RÖLLGEN UND H. D. BECKEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 28a, 60—68 [1973]; eingegangen am 18. November 1972)

The dependence of the field ionization behaviour of olefines on field-induced surface reactions is demonstrated using 1-Hexene as an example. Different emitter- and field strength dependent reaction mechanisms leading to the production of $(M+1)^+$ and $(M-1)^+$ ions may be distinguished. The characteristics of olefine spectra taken using activated emitters are determined largely by surface induced reactions which appear at higher field strengths. These have as their starting point an ionic field adsorption of the olefine. In particular the field enhancement of the organic microneedles is strongly influenced by field adsorbed ions so that field dissociation products are also measured with increased intensity.

1. Einleitung

Die Feldionenmassenspektren (FI-MS) organischer Moleküle sind unter Verwendung von Spitzenemittern bei hohen Feldstärken überwiegend durch Felddissoziationsprozesse bestimmt^{1, 2}. Die oberflächeninduzierte Bildung von Ionen tritt demgegenüber sehr stark zurück. Die hohe Ionisierungswahrscheinlichkeit unterdrückt die Bildung von Adsorptionsschichten, die den oberflächen- und feldinduzierten Reaktionen vorausgeht.

Mit der Einführung aktivierter Emmitter in Form dünner Drähte, bei denen durch Feldpolymerisation organische Nadeln aufgewachsen sind³ und die für organische Substanzen eine erheblich höhere Ionenausbeute liefern, ändert sich auch der Charakter der Feldionenmassenspektren. Die relative Intensität der Felddissoziationsfragmente ist bei Drahtemittern kleiner als bei Spitzen und im Spektrum erscheinen mit relativ hoher Intensität solche Ionen, die auf Oberflächenreaktionen zurückgehen.

Bisher sind zahlreiche Prozesse der Feldionenbildung an Oberflächen untersucht worden⁴. Am Beispiel von Aceton⁵ ist insbesondere der Zusammenhang zwischen dem FI-MS und den Oberflächenreaktionen aufgezeigt worden. Ähnlich den polaren aliphatischen Molekülen sind auch die FI-MS unpolarer ungesättig-

ter Moleküle sehr linienreich und verweisen auf eine Vielzahl ionenbildender Feldreaktionen. Im folgenden wird das FI-MS von 1-Hexen hinsichtlich der Abhängigkeit von Oberflächenreaktionen genauer analysiert und versucht, einige grundlegende Prozesse zu klären, die für das Verständnis der FI-MS der Olefine von Bedeutung sind. Ein weiteres Ziel besteht darin, das Reaktionsverhalten einer C=C Doppelbindung unter Hochfeldbedingungen zu studieren. In dieser Arbeit bleiben die Reaktionen von Olefinen mit Restgasmolekülen weitgehend unberücksichtigt. Auf Feldreaktionsprodukte mit Wasser z. B., das unter üblichen FI-Bedingungen auch an der Emmitteroberfläche adsorbiert ist, ist bereits in einem anderen Zusammenhang hingewiesen worden⁶. Sie werden in einer späteren Arbeit ausführlicher diskutiert.

2. Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem konventionellen 60°-Massenspektrometer durchgeführt, das mit einer Feldionenquelle ausgerüstet war. Zur Aufnahme von Feldimpulsdesorptionsspektren (FID-MS) konnte die dem Emmitter gegenüberliegende Kathode mit negativen Hochspannungsimpulsen getastet werden, die sich dem Gleichspannungsanteil des Kathodenpotentials überlagern. Die Technik der Feldimpulsdesorption ist an anderer Stelle genauer beschrieben worden⁷.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. BECKEY, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Wegelerstraße 12.

¹ H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. 19a, 71 [1964].

² H. D. BECKEY, Field Ionization Mass Spectrometry, Pergamon Press, Oxford 1971.

³ H. D. BECKEY et al., Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 3, 161 [1969].

⁴ H. D. BECKEY u. F. W. RÖLLGEN, Naturwiss. 58, 23 [1971].

⁵ F. W. RÖLLGEN u. H. D. BECKEY, Surface Sci. 23, 69 [1970].

⁶ F. W. RÖLLGEN u. H. D. BECKEY, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 988 [1971].

⁷ H. D. BECKEY u. F. W. RÖLLGEN, Z. Instrum. 74, 47 [1966].



Als Feldionenemitter wurden mit Benzonitril aktivierte $10\text{ }\mu\text{m}$ Wolfram-Drahtemitter, eine Platinschneide und eine Platinspitze verwendet. Die relative Intensität des C_2H_5^+ -Ions von n-Heptan, die die mittlere Feldstärke in den Emissionsbereichen der Emitteroberfläche charakterisiert, betrug jeweils bei einer Spannungsdifferenz zwischen Emitter und Kathode von 10 kV, d. h. unter den gleichen Bedingungen, unter denen die 1-Hexenspektren der Abb. 1 aufgenommen wurden, 0,5 % für den aktivierten Drahtemitter und 80 % für die Emitterspitze. Dies entspricht einer Feldstärke von etwa $0,2\text{ V/\AA}$ und $0,4\text{ V/\AA}$ ⁸.

Durch einen Heizstrom konnte die Temperatur des Drahtemitters erhöht werden. Bei geheizten aktivierten Emitttern ist es sehr schwierig, die Temperatur an den Spitzen der Mikronadeln genauer zu bestimmen, weil sie von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst wird, z. B. von der geometrischen Form und der Wärmeleitung der Nadeln, dem Gasdruck in der Ionenquelle, der Feldkrompression etc. Da nur eine qualitative Temperaturabhängigkeit interessierte, wurde statt der Emittertemperatur der Heizstrom angegeben. Dabei entspricht 30 mA Heizstrom bei aktivierten $10\text{ }\mu\text{m}$ W-Drähten einer Temperatur von etwa 600°C .

Der Reinheitsgrad der verwendeten Substanz 1-Hexen war besser als 99,9 Mol %.

3. Feldionisationsmassenspektren von 1-Hexen

3.1 Gleichspannungsspektren

Abb. 1a zeigt das FI-MS von 1-Hexen bei Verwendung eines aktivierten Draht-Emitters. Nur Peakintensitäten von mehr als 0,2 % der Intensität des Molekülions sind berücksichtigt. Der Linienreichtum unter 0,2 % ist sehr groß mit zahlreichen Peaks auf halben Massen, die auf doppelt geladene Ionen verweisen. Oberhalb der Molekülionengruppe gibt es ebenfalls Gruppen von Massensignalen.

Abb. 1b zeigt das Spektrum bei Verwendung eines Spitzenemitters (vgl. Ref.⁹). Bei den hohen Feldstärken von Spitzenemitttern werden Oberflächenreaktionen weitgehend unterdrückt, so daß Peaks, z. B. m/e 85 und 83, die von Oberflächenreaktionen herühren, mit stark verminderter Intensität gemessen werden. Dagegen werden Ionen, die überwiegend auf Felddissoziationsprozesse zurückgehen, mit hoher relativer Intensität registriert (z. B. m/e 29, 41, 43, 55). Ein Vergleich mit dem Spektrum 1a zeigt, daß diese Ionen auch bei aktivierten Emitttern mit hoher relativer Intensität gemessen werden.

Die Analyse eines Hochauflösungsspektrums von 1-Hexen an aktivierten Emitttern ergab, daß zahlreiche Peaks des Spektrums auch Produkte von Reaktionen mit Wasser-Restgasmolekülen enthalten (z. B. m/e 29 (CHO^+), 30 (CH_2O^+), 31 (CH_3O^+), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ und CHO_2^+), 57 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$), die jedoch nicht Gegenstand dieser Untersuchung sind. Das Hochauflösungsspektrum lieferte außerdem ergänzende Informationen zu den doppelt geladenen Ionen des Spektrums, die nur zum Teil in Tab. I erfaßt sind. Eine vollständige Erfassung aller doppelt geladenen Ionen des Spektrums ist aus Intensitätsgründen nicht möglich und außerdem dadurch erschwert, daß die doppelt geladenen Ionen vielfach von intensitätsstärkeren einfach geladenen Ionen überlagert sind, die auch im Hochauflösungsspektrum nicht unterscheidbar waren.

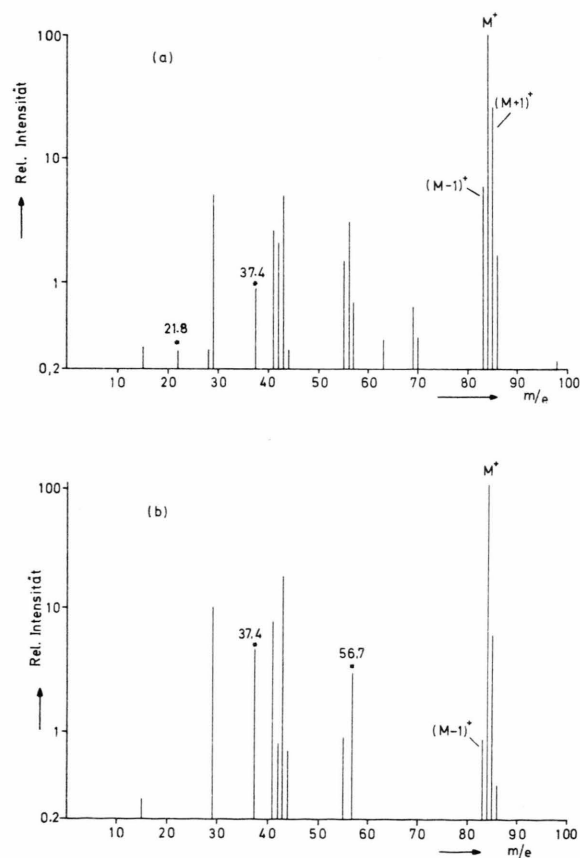


Abb. 1. FI-MS von 1-Hexen (a) bei Verwendung eines aktivierten $10\text{ }\mu\text{m}$ W-Drahtemitters, (b) bei Verwendung einer Pt Spitze.

⁸ F. SPEIER, H. HEINEN u. H. D. BECKEY, *Meßtechnik* **80**, 147 [1972].

⁹ H. D. BECKEY u. P. SCHULZE, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1329 [1965].

In den Spektren der Olefine mit kleiner C-Zahl gibt es auch dreifach geladene Ionen, z. B. $C_{10}H_{19}^{3+}$ -Ionen im Spektrum von 1-Penten. Im Spektrum von Äthylen wurden dreifach und doppelt geladene Ionen mit niedriger C-Zahl bis herunter zu $C_7H_{10}^{3+}$ und $C_2H_3^{++}$ -Ionen registriert.

Die nachfolgende Untersuchung des Mechanismus der Ionenbildung bezieht sich vor allem auf solche Ionen, die bei der FI an aktivierten Emitttern mit hoher relativer Intensität gemessen werden. Für die Diskussion gilt es, zwischen Ionen zu unterscheiden, die von unimolekularen Zerfällen des an der Oberfläche gebildeten Moleküls herrühren, und solchen, die über Oberflächenreaktionen gebildet werden.

3.2. Impulsdesorptionsspektren

Bei der Methode der Feldimpulsdesorption^{5, 10} erfolgt die Ionisation der Moleküle durch einen kurzen Feldimpuls nach Zeiten einer ungestörten Adsorption auf der Emittroberfläche. Die Massenspektren von Feldimpulsdesorptionsprodukten enthalten auch bei hohen Impulsamplituden fast keine Felddissoziationsprodukte. In einer früheren Arbeit⁵ wurde dies so begründet, daß die Ionen während des Impulsanstiegs – in der Nähe der Einsatzfeldstärke – gebildet werden. Die Energieanalyse der Feldimpulsprodukte zeigt jedoch, daß die Ionen überwiegend verspätet während des Impulsplateaus bzw. -abfalls entstehen¹¹. Die durch die Emitter-Kathodenspannung hervorgerufene Aufladung und Feldverstärkung der organischen Nadeln erfolgt nicht beliebig schnell, sondern mit einer Zeitkonstante, die erheblich größer ist als die etwa 100 nsec Impulsdauer, so daß dementsprechend auch das Desorptionsfeld klein bleibt und keine feldinduzierte Fragmentierung beobachtet wird.

Abbildung 2 zeigt im Vergleich zwei FID-MS von 1-Hexen, die sich im Gleichspannungsanteil des Emitter-Kathodenpotentials unterscheiden. Das Spektrum 2a wurde bei einem Gleichspannungsanteil des Emitter-Kathodenpotentials aufgenommen, das deutlich unter der Einsatzfeldstärke von 1-Hexen liegt. Die Intensität der $(M+1)^+$ -Ionen ist relativ hoch, während ein $(M-1)^+$ -Ionenstrom gerade noch oberhalb des Rauschens (es liegt bei etwa 0,5 % der M^+ -Intensität) erkennbar ist. Der schwache Peak auf m/e 43 ist wahr-

scheinlich ein Reaktionsprodukt des Wasseruntergrundes.

Die Emitter-Kathodenspannung liegt beim Spektrum der Abb. 2b kurz oberhalb der Einsatzfeldstärke² von 1-Hexen. Ohne zusätzliche Spannungsimpulse an der Kathode wurde unter diesen Bedingungen ein M^+ -Ionenstrom von etwa 1 % der bei Impulsbetrieb gemessenen Intensität registriert, jedoch keine Fragmentationen. Die Fragmentationenströme bei Impulsbetrieb sind überwiegend Produkte von Oberflächenreaktionen, bei denen sicher auch Wasser beteiligt ist. Der Anteil an Felddissoziationsprodukten des Moleküls dürfte sehr klein sein, denn das Felddissoziationsprodukt m/e 41 (vgl. Abb. 1b) wurde nur mit

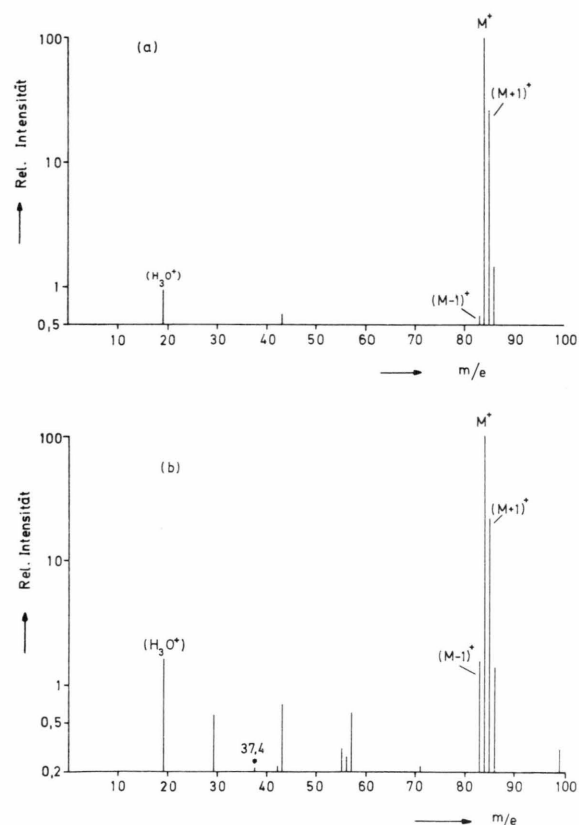


Abb. 2. FID-MS von 1-Hexen bei Verwendung eines aktivierten $10\mu m$ W-Emitters, a) bei einem Gleichspannungsanteil des Emitter-Kathodenpotentials von -2 kV, das unterhalb der Einsatzspannung von 1-Hexen liegt und b) bei -4 kV Gleichspannungsanteil, das kurz oberhalb der Einsatzspannung liegt. Desorptionsimpulse -8 kV/100 nsec bei (a) und -6 kV/100 nsec bei (b); Impulsfrequenz $1,5$ kHz.

¹⁰ M. G. INGRAM u. R. GOMER, Z. Naturforsch. 10a, 863 [1955]; J. BLOCK, Z. Phys. Chem. N.F. 39, 169 [1963].

sehr schwacher Intensität ($< 0,2\%$) registriert. Bemerkenswert ist neben einem Anstieg der absoluten Intensitäten des Spektrums (Rauschpegel $< 0,1\%$ der M^+ -Intensität) die höhere relative Intensität der $(M-1)^+$ -Ionen, die aber immer noch weit unterhalb der relativen Intensität des dc-Spektrums der Abb. 1a liegt. Das Verhältnis $(M-1)^+/M^+$ steigt mit dem Gleichspannungsanteil des Emitter-Kathodenpotentials unter den Bedingungen des Impulsbetriebes an.

Bei Verwendung einer Pt-Emitterschneide wurde unter Bedingungen, die mit denen des Spektrums 2a vergleichbar sind, ein hoher $(M-1)^+$ -Ionenstrom gemessen (Abb. 3). Ebenso war die relative Intensität der $(M+1)^+$ -Ionen bei der Platinschneide größer als beim

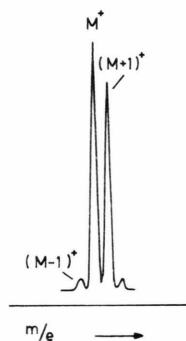


Abb. 3. Molekülionengruppe des FID-MS von 1-Hexen bei Verwendung einer Pt-Emitterschneide; Gleichspannungsanteil des Emitter-Kathodenpotentials -500 V; Impulse -10 kV/100 nsec/1,5 kHz.

Draht. Die relative Intensität der übrigen Ionen des Spektrums lag unter $0,5\%$ der Intensität des M^+ -Ionenstromes. Unter dc-Bedingungen konnte keine spezifische Abhängigkeit der Spektren vom Emittermaterial festgestellt werden.

3.3 Temperaturabhängigkeit einiger Fragmentionen

Aus der Temperaturabhängigkeit von Fragmentionen läßt sich vielfach entnehmen, ob der Entstehung ein feldinduzierter oder statistischer Zerfall des Moleküls in der Gasphase zugrunde liegt, oder ob die Fragmentionen über Oberflächenreaktionen gebildet werden. Ionen, die von Oberflächenreaktionen herühren, zeigen eine negative Temperaturabhängigkeit,

während die relative Intensität von Felddissoziationsprodukten mit der Temperatur ansteigt, sofern sich keine konkurrierenden Zerfallsreaktionen bemerkbar machen¹².

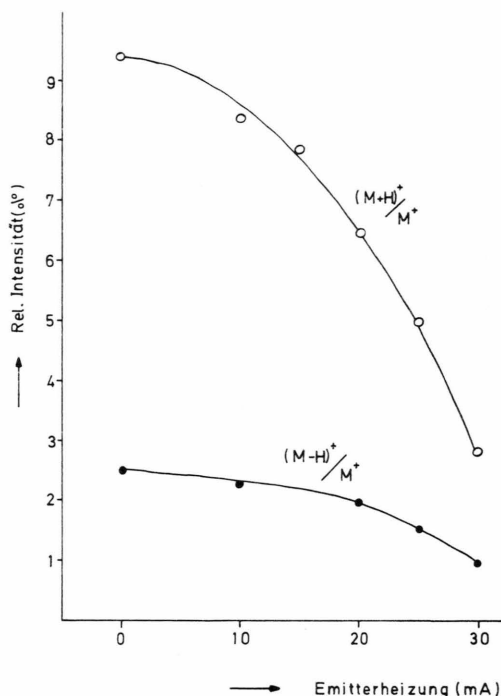


Abb. A. Änderung der relativen Intensität der $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$ -Ionen des 1-Hexenspektrums mit dem Heizstrom des Emitters. Emitter: aktivierter $10\ \mu\text{m}$ W-Draht.

Die Temperaturabhängigkeit des $(M+1)^+$ - und $(M-1)^+$ -Ionenstromes von 1-Hexen unter d. c. Bedingungen ist in Abb. 4 dargestellt. Es wurde eine Abnahme des M^+ -Ionenstromes mit der Temperatur beobachtet, die hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß mit steigender Temperatur der Nachschub der Moleküle längs der Oberfläche in den Emissionsbereich abnimmt. Die Intensität der $(M+1)^+$ - und $(M-1)^+$ -Ionen sinkt sehr viel schneller mit der Temperatur als die M^+ -Intensität, weil die Adsorption und Assoziation der Moleküle an der Oberfläche, die der feldinduzierten Bildung dieser Ionen vorausgehen, reduziert werden.

Abbildung 5 zeigt den Temperaturverlauf der relativen Intensität der Massen 29, 41, 43 und 55. Der Intensitätsanstieg bei höheren Temperaturen entspricht

¹¹ F. W. RÖLLGEN u. H. D. BECKEY, Meßtechnik **80**, 115 [1972].

¹² H. KNÖPPEL u. H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. **21a**, 1930 [1966].

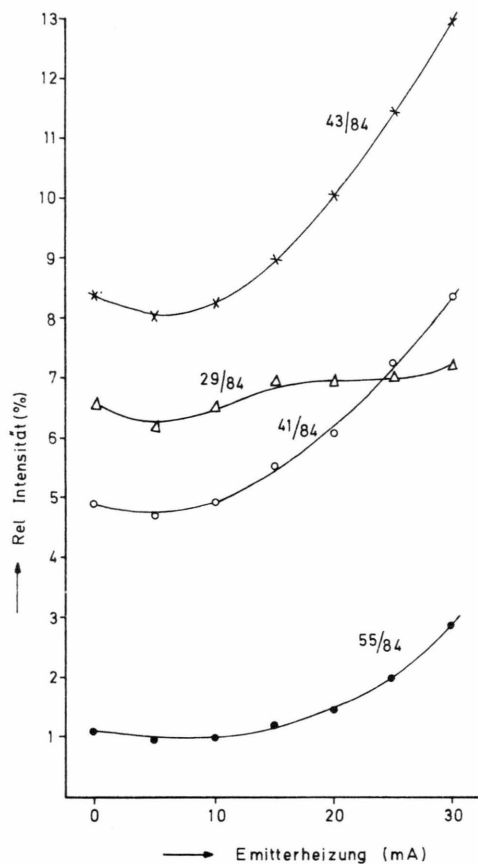


Abb. 5. Änderung der relativen Intensität der Massen 29, 41, 43 und 55 des Hexenspektrums mit der Emitterheizung. Emitter: aktivierter 10 μ m W-Draht.

dem von Felddissoziationsprodukten. Der geringe Intensitätsabfall im unteren Temperaturbereich (30 bis 50 °C) zeigt an, daß bei ungeheiztem Emitter auch ein kleiner Bruchteil der Fragmentationenströme von Oberflächenreaktionen herrührt. Bei Masse 29 deutet der Temperaturverlauf der relativen Intensität auf eine größere Abhängigkeit von Oberflächenreaktionen hin.

Die Temperaturabhängigkeit der Peakformen der Massen 42 ($C_3H_8^+$) und 56 ($C_4H_8^+$) sind in Abb. 6 und 7 dargestellt. Die Peaks auf der normalen Massenposition verschwinden bei hohen Temperaturen und sind damit deutlich als oberflächeninduziert zu erkennen. Die Intensität der zu kleineren Massen hin verschobenen und verbreiterten Peaks nimmt dagegen mit der Temperatur zu. Außerdem verschieben sich die Peakmaxima mit zunehmender Temperatur zur normalen Massenposition hin. Solche Peakverschiebungen und Verbreiterungen sind typisch für statisti-

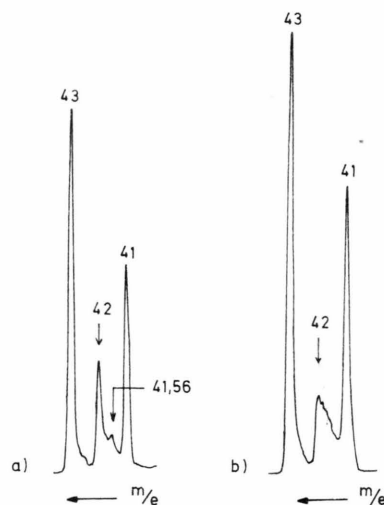


Abb. 6. Peakformen der Masse 42 a) ohne Emitterheizung b) bei 35 mA Heizstrom (>600 °).

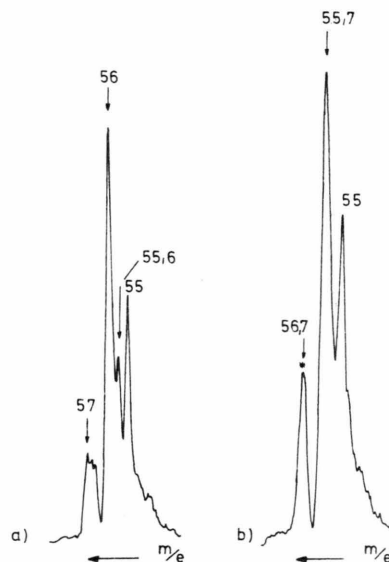


Abb. 7. Peakformen der Masse 56 a) ohne Heizen des Emitters b) bei 35 mA Heizstrom (>600 °C).

sche Zerfälle, die nicht wesentlich durch das äußere Feld beeinflusst werden².

Die relativ schwache Intensität des Ions der Masse 57 wird von einem metastabilen Peak überlagert.

4. Diskussion des Hexenspektrums

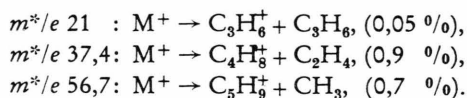
4.1. Fragmentierung durch Felddissoziation

Die Intensitäten der $C_2H_5^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$ und $C_4H_7^+$ -Ionen und auch der CH_3^+ -Ionen des Spektrums der Abb. 1a lassen sich – wie die Experimente zeigen – nur zu einem geringen Anteil Oberflächenreaktionen zuordnen. Sie entstehen überwiegend aus einem feldinduzierten monomolekularen Zerfall des Moleküls.

Die hohe Intensität an Felddissoziationsprodukten des Spektrums 1a überrascht im Hinblick auf die geringe Fragmentierung bei n-Heptan unter den gleichen Bedingungen ($I_{29}/I_{100} \approx 0,5\%$), insbesondere auch wenn man das mit einer Platinspitze gewonnene Spektrum 1b zum Vergleich heranzieht. Bei der Feldionisation von n-Heptan an der Platinspitze ergab sich ein Verhältnis I_{29}/I_{100} von 80 %. Die Ursache für dieses Phänomen ist, daß Olefine einen ähnlichen Promotierungseffekt bei der Feldionisation an organischen Mikronadeln hervorrufen wie Benzol¹³: Olefine können wie Benzol ionisch adsorbieren und dadurch einen Anstieg der Feldstärke in den Emissionsbereichen hervorrufen. Dementsprechend wurde gefunden, daß auch l-Hexen die Feldionisation von Xe und Kr an aktivierten Emittlern promotiert.

4.2. Statistischer Zerfall des Moleküls

Aus der normalen Massenlage zu kleineren Massen hin verschobene und verbreiterte Peaks auf m^*/e 41,6 und m^*/e 55,6 entspringen schnellen metastabilen Zerfällen des Moleküls in $C_3H_6^+$ und $C_4H_8^+$ -Ionen durch Wasserstoffumlagerungsreaktionen¹⁴. Auf langsame statistische Zerfälle des Moleküls weisen die Metastabilen hin:



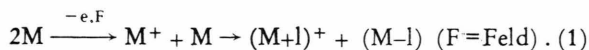
Die relativen Intensitäten der Metastabilen sind dem Spektrum der Abb. 1a entnommen. Ein Vergleich

des Spektrums 1a mit 1b zeigt, daß die relativen Intensitäten mit der Feldstärke zunehmen. Für m^*/e 37,4 wurden Intensitäten zwischen 0,2 % (Abb. 2b) und 4,5 % (Abb. 1b) registriert.

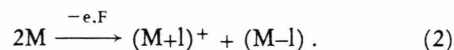
4.3. Proton-Transfer-Reaktionen bei niedrigen Feldstärken

Die Oberfläche organischer Emittler ist im Unterschied zu der metallischer Emittler katalytisch inaktiv, sofern nicht durch feldinduzierte Prozesse eine Radikalbildung, d. h. Aktivierung der Oberfläche stattfindet. Das Fehlen eines intensiven $(M-l)^+$ -Peaks im Spektrum der Abb. 2a zeigt einen solchen inaktiven Oberflächenzustand an (vgl. 4.6). Unter diesen Bedingungen, d. h. bei niedrigen Feldstärken kann die Protonisierung der Olefinmoleküle an organischen Emittlern nur einer Reaktion in der physikalisch adsorbierten Multischicht zugerechnet werden. Ionen-Molekül-Reaktionen durch Stoßprozesse in der Gasphase werden unter normalen Bedingungen der Feldionisation nicht beobachtet.

Der Proton-Transfer in einer Multi-Adsorptionsschicht wird durch die im Primärschritt erfolgende Ionisierung eines Moleküls ausgelöst.



Es besteht auch eine Wahrscheinlichkeit, daß der Elektronenübergang zugleich mit dem Transfer des Protons erfolgt:



Die nach 1 und 2 gebildeten Ionen unterscheiden sich gewöhnlich in ihrem Appearance-Potential, denn im Gegensatz zu (12) muß bei (1) zumindest das Ionisierungspotential des Protonendonators aufgewendet werden.

Wenn man für l-Hexen die Reaktion (1) zugrunde legt, läßt sich mit der Dissoziationsenergie $D(C_6H_{11}-H) \geq 3,35 \text{ eV}$ ¹⁵ und den Ionisierungsenergien $I(H^+) = 13,6 \text{ eV}$ und $I(C_6H_{12}) \approx 9,45 \text{ eV}$ ¹⁶ die Protonenaffinität von l-Hexen zu $\geq 7,5 \text{ eV}$ abschätzen. Dieser

¹³ F. W. RÖLLGEN u. H. D. BECKEY, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 661 [1972].

¹⁴ K. LEVSEN u. H. D. BECKEY, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 7, 341 [1971].

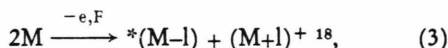
¹⁵ V. I. VEDENEYEV et al. Bond Energies Ionization Potentials and Electron Affinities, London 1962.

¹⁶ J. L. FRANKLIN et al. Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, NBSC, Washington 1969.

Wert ist nicht unvernünftig, denn die Protonenaffinität von C_3H_8 wurde zu $\approx 7,9$ eV bestimmt¹⁷.

Die im Vergleich etwa zu Aceton geringe $(M+1)^+$ -Intensität des Spektrums 2a erklärt sich dadurch, daß 1. die Feldkompression und damit auch die Multischichtenadsorption für das unpolare 1-Hexen geringer ist und 2. die Assoziatbildung bei 1-Hexen eine Proton-Transfer-Reaktion nicht so begünstigt wie bei polaren Molekülen.

Die gemessene hohe $(M+1)^+$ -Intensität von Hexen an einer Platinschneide (Abb. 3) läßt sich dem radikalischen Charakter der Emitteroberfläche zuordnen. Besonders hohe $(M+1)^+$ -Intensitäten wurden unter diesen Bedingungen auch bei Aceton und Alkoholen beobachtet⁵. Die Protonisierung erfolgt nach der Reaktion



die wegen der Oberflächenbindung des $(M-l)$ -Radikals mit einem geringeren Energieaufwand, d. h. kleinerem Appearance-Potential der $(M+1)^+$ -Ionen verbunden ist als die Protonisierung nach der Reaktion (1) bzw. (2). Dementsprechend sollte auch die Reaktionswahrscheinlichkeit für (3) größer sein als für (1) und (2).

4.4. Bildung von Oberflächenionen

Die deutliche Veränderung des Spektrums der Abb. 2b gegenüber 2a läßt sich einer feldinduzierten „Radikalbildung“ der organischen Emitteroberfläche zuordnen; denn nur durch Reaktionen der Moleküle mit einer radikalischen, d. h. ionisierte C=C Bindungen und Carboniumionen enthaltenden Oberfläche, können die in den Spektren beobachteten Desorptionsprodukte gebildet werden. Im Primärschritt dürfte dabei eine ionische Feldadsorption der Olefine stattfinden.

Die feldinduzierte ionische Bindung eines Olefinmoleküls an die Oberfläche entsprechend



geschieht durch Aufspaltung der C=C Bindung. Das entstehende feldadsorbierte Molekülion ist nicht stabil

und sollte durch Bindungsumlagerungen leicht zerfallen. Die an der Oberfläche verbleibenden ionisierten Moleküle oder Molekülteile reproduzieren den reaktiven Charakter der Emitteroberfläche, d. h. sie ermöglichen wiederum eine Feldadsorption und induzieren Sekundärreaktionen. Oberflächenionen unter den Bedingungen der Feldionisation der Olefine sind allgemein $*X^+$ -Ionen, wobei X für ein Molekül oder einen Molekülteil steht. Einen unmittelbaren Beweis für die Existenz von X^+ -Oberflächenionen liefern die doppelt geladenen Ionen des Spektrums (s. Tabelle I), denn die Bildung von zweifach geladenen Ionen setzt voraus, daß bereits ein an die Oberfläche gebundenes einfach geladenes Ion vorliegt⁶.

Tab. I. Doppelt geladene Ionen im FI-MS von 1-Hexen.

Die relativen Intensitäten der doppelt geladenen Ionen liegen überwiegend unter 0,1 % der M^+ -Ionenintensität.

m/e	Ionenart
27,5	$C_4H_7^{++/13}CC_3H_8^{++}$
34	$C_5H_8^{++}$
34,5	$C_5H_9^{++}$
35	$C_5H_{10}^{++}$
41,5	$C_6H_{11}^{++/13}CC_5H_{10}^{++}$
42,5	$C_6H_{13}^{++/13}CC_4H_{12}^{++}$
48	$C_7H_{12}^{++}$
48,5	$C_7H_{13}^{++}$
49	$C_7H_{14}^{++}$
55,5	$C_8H_{15}^{++/13}CC_7H_{14}^{++}$
62	$C_9H_{16}^{++}$
62,5	$C_9H_{17}^{++}$
63	$C_9H_{18}^{++}$
69,5	$C_{10}H_{19}^{++/13}CC_9H_{18}^{++}$

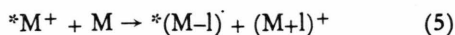
Ein Beitrag zur Bildung reaktionsfähiger Oberflächenionen sollte auch von den bei der Felddissoziation entstehenden neutralen radikalischen Bruchstücken ausgehen, die an der Oberfläche zurückbleiben. Das relative Gewicht solcher Prozesse dürfte jedoch gegenüber der von einer ionischen Feldadsorption der Olefine ausgehenden Bildung von Oberflächenionen klein sein, denn in Paraffinspektren erscheinen oberflächeninduziert gebildete Ionen (z. B. $(M-l)^+$ -Ionen nur mit sehr schwacher Intensität, obwohl die Intensität der Feldfragmentierungsprodukte des Molekülions sehr hoch ist.

¹⁷ J. LONG u. B. MUNSON, J. Chem. Phys. 53, 1356 [1970].

¹⁸ Der Stern bedeutet eine Bindung des Moleküls an die Oberfläche.

4.5. Proton-Transfer-Reaktionen bei höheren Feldstärken

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit wächst mit dem Feld, so daß bei höheren Feldstärken die Bildung von Multiadsorptionsschichten unterdrückt wird. Unter diesen Bedingungen dürfte die Protonisierung der Moleküle überwiegend von Reaktionen mit Oberflächenionen herrühren, die acide C-H-Bindungen besitzen, z. B. M^+ -Ionen. Für die Anlagerung eines Protons nach der Reaktion

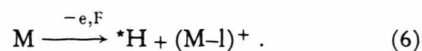


braucht das äußere Feld keinen zusätzlichen Energiebetrag aufzubringen, so daß diese Reaktion im Vergleich zu der der Gleichung 1 und 2 auch aus energetischen Gründen wahrscheinlicher ist.

4.6. Die Bildung von $(M-l)^+$ -Ionen

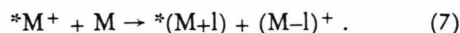
Unter den Bedingungen der Feldionisation können $(M-l)^+$ -Ionen nach verschiedenen Mechanismen gebildet werden. Der sehr schwache $(M-l)^+$ -Peak im FID-MS der Abb. 2a dürfte durch Ionisation der freien $(M-l)$ Radikale verursacht sein, die bei der Proton-Transfer Reaktion (1) und (2) an der Oberfläche zurückbleiben. Der $(M-l)^+$ -Ionenstrom ist relativ klein, weil die Konzentration der Radikale gegenüber der der Hexenmoleküle gering ist und außerdem in der Zeit zwischen den Desorptionsimpulsen eine Abreaktion der Radikale möglich ist. Unter den Ionisationsbedingungen des Spektrums der Abb. 2b können zum $(M-l)^+$ -Peak zusätzlich solche Prozesse beitragen, die bei höheren dc-Feldstärken mit einer Radikalbildung der Emitteroberfläche einsetzen (z. B. die Reaktion (7) s. u.).

Der hohe $(M-l)^+$ -Ionenstrom im Spektrum der Abb. 3 ist überwiegend eine Folge des radikalischen Charakters der Metallemitteroberfläche. Paraffine liefern unter den gleichen Bedingungen ebenfalls einen hohen $(M-l)^+$ -Desorptionsionenstrom. Für die Bildung der $(M-l)^+$ -Ionen kann man den gleichen Mechanismus zugrunde legen, wie er bereits am Beispiel von n-Heptan diskutiert wurde¹⁹.



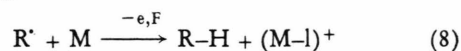
Die Anlagerung des Wasserstoffatoms an die Metalloberfläche führt zu einem niedrigen Appearance Potential der $(M-l)^+$ -Ionen, das unter dem Ionisierungspotential des undissoziierten Moleküls liegt.

Die $(M-l)^+$ -Ionen in den Spektren der Olefine dürften bei aktivierten Emitttern überwiegend von Hydridion-Transfer-Reaktionen mit Carboniumionen der Emitteroberfläche herrühren. Feldadsorbierte Hexenionen z. B. können sowohl protonisieren wie auch ein Hydridion anlagern:



Dementsprechend findet man in den Spektren von Olefin-Paraffinmischungen hohe $(M-l)^+$ -Paraffinionenströme²⁰.

Die weitere Möglichkeit der Bildung von $(M-l)^+$ -Ionen über Reaktionen mit neutralen Radikalen der Emitteroberfläche (z. B. Felddissoziationsprodukte) entsprechend



ist sicher von untergeordneter Bedeutung, weil z. B. in den Spektren der Paraffine kein solcher $(M-l)^+$ -Peak beobachtet wird trotz zahlreicher radikalischer Felddissoziationsprodukte. Eine solche Radikalreaktion ist auch deswegen nicht wahrscheinlich, weil die Radikale ein niedriges Ionisierungspotential besitzen und eine Radikalreaktion gegenüber der einfachen Ionisation des Radikals keinen Energiegewinn bringt. Der $(M-l)^+$ -Peak in den Spektren der Olefine charakterisiert am deutlichsten den reaktiven Oberflächenzustand, der sich unter den Bedingungen der Feldionisation bildet.

4.7. Sekundärreaktionen

Eine mechanistische Klärung der übrigen Peaks des Hexenspektrums, insbesondere der Fragmentionen, die von Oberflächenreaktionen herrühren, erwies sich als unmöglich, weil 1. die Intensitäten zahlreicher Fragmentionen nur zu einem Bruchteil Oberflächenreaktionen zugerechnet werden können, 2. eine Viel-

¹⁹ H. D. BECKEY u. F. W. RÖLLGEN, J. Vac. Sci. Techn. 9, 471 [1972].

zahl von Reaktionen an der Bildung einer Ionenart beteiligt ist und 3. unvermeidbar auch Reaktionen mit Wasserrestgasmolekülen zu den einzelnen Peaks des Spektrums beitragen. Die Spektren lassen darauf schließen, daß die primär an die Oberfläche gebundenen Moleküle in komplexer Weise fragmentieren. Primäre Fragmentierungsprodukte sind vor allem Ionen der Massen 29, 42, 43, 56 und 57, wenn man die Gesetze des monomolekularen und feldinduzierten Zerfalls auf die Ionen M^+ , $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$ anwendet.

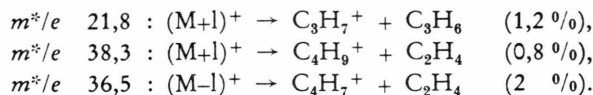
Die Massen oberhalb der Molekülionengruppe des Spektrums sowie zahlreiche doppelt geladene Ionen mit Massenzahlen, die ebenfalls größer sind als die des Molekülions, deuten auf Polymerisationsreaktionen hin. Die doppelt geladenen Ionen lassen sich z. T. den homologen Reihen $C_nH_{2n-2}^{++}$, $C_nH_{2n-1}^{++}$ und $C_nH_{2n}^{++}$ zwischen $n=4$ und $n=10$ zuordnen. Trotz dieser Feldpolymerisation der Olefine wird bei Raumtemperatur keine Aktivierung des Emitters beobachtet. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß unter der Wirkung des Feldes ein Auf- und Abbau der Polymeren stattfindet. Die im Gemisch mit Olefinen beobachtete zeitliche Änderung der Empfindlichkeitsfaktoren organischer Substanzen könnte solche Oberflächenvorgänge widerspiegeln²⁰.

4.8. Metastabile Zerfälle von an der Oberfläche gebildeten Ionen

Die Metastabilen in den FI-MS der Olefine sind früher²¹ ausschließlich auf den Zerfall des jeweiligen

Molekülions bezogen worden. Sie stammen jedoch teilweise von Zerfällen der an der Oberfläche gebildeten Ionen.

Bei 1-Hexen wurden die folgenden metastabilen Zerfälle von $(M+1)^+$ und $(M-1)^+$ -Ionen gefunden:



Die relativen Intensitäten der Metastabilen beziehen sich hier auf die Intensitäten der dem metastabilen Zerfall unterliegenden Ionen, d. h. der $(M+1)^+$ bzw. $(M-1)^+$ -Ionen.

Der Charakter der Feldionenmassenspektren der Olefine ist wesentlich eine Folge der feldinduzierten Reaktivität der C=C Bindungen, die jedoch erst oberhalb einer kritischen Feldstärke einsetzt. In der Hauptsache ergeben sich Proton-Transfer- und Hydridion-Transfer-Reaktionen. Eine mittelbare Folge der feldinduzierten Reaktivität ist bei organischen Emitttern ein ungewöhnlich hoher Anteil an Felddissoziationsprodukten.

Wie hier am Beispiel von 1-Hexen gezeigt, eröffnet die Feldimpulsdesorption eine Möglichkeit der Bestimmung von relativen Protonenaffinitäten.

Die Verfasser danken Dr. H. R. SCHULTEN für die Aufnahme der Hochauflösungsmassenspektren und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an Dr. F. OKUYAMA.

²⁰ K. G. HIPPE u. H. D. BECKEY, Erdöl und Kohle **24**, 620 [1971].

²¹ P. SCHULZE, Dissertation, Bonn 1964.