

Kupferphosphat, wobei diese lösliche Kupfer-Komplexe bilden (Pope und Stevens¹³). Nach der Methode von Martin und Mittelmann¹⁴ werden die Einzelabschnitte des Chromatogramms mit

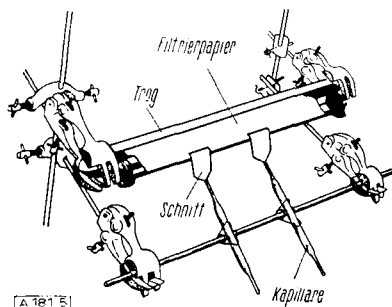


Bild 5

Anordnung zum Überführen von Substanzen aus Chromatogrammausschnitten (nach Bild 4 u. 6) in Kapillaren.

tischere sein wird für die quantitative Bestimmung der Aminosäuren nach der Elution aus Papierchromatogrammen.

¹³) Biochemic. J. 33, 1070 [1939].

¹⁴) Ebenda, 43, 353 [1948].

¹⁵) Nature [London] 161, 169 [1948].

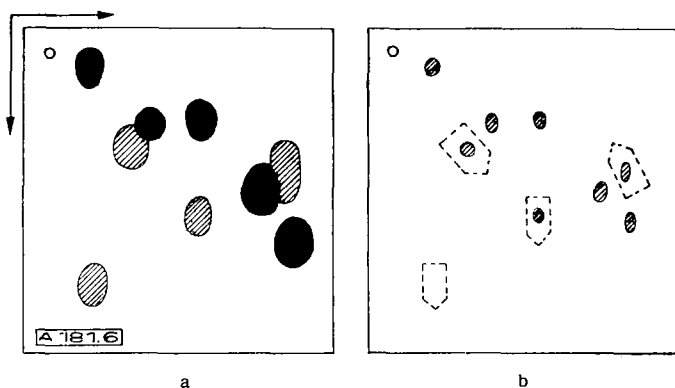


Bild 6

Untersuchung des zweidimensionalen Chromatogramms eines Eiweißhydrolysates

a und b stellen übereinstimmende Papierchromatogramme derselben Substanz dar. Die Probelösung wurde auf die offenen Kreise aufgetropft; die Pfeile deuten die Richtung der Entwicklung des Chromatogramms in zwei Lösungsmitteln an. Im Testchromatogramm a sind Aminosäuren durch schwarze, Peptide durch schraffierte Flecken angedeutet. Nach Besprühen mit sehr verdünnter Ninhydrin-Lösung zeigt das Duplikat b schwache, z. T. kaum sichtbare Flecken, die entlang den gestrichelten Linien ausgeschnitten werden

Eingeg. am 10. Nov. 1948.

[A 181]

Gasanalyse mit dem Massenspektrometer

Von Dr. habil. H. NEUERT, Weil/Rhein

Zunächst speziell zur Messung relativer Häufigkeiten von Isotopen ein und desselben Elementes¹⁾ konstruiert, ist das Massenspektrometer besonders in USA während des Krieges für gasanalytische Zwecke entwickelt worden²⁾. Bisher wurden vor allem Kohlenwasserstoffe³⁾ und Kunststoffe analysiert (z. B. Flugbenzin, synthetischer Kautschuk). Man kann weiterhin Aufschlüsse über Ionisation, Elektronenstoß-Dissoziation, thermische Dissoziation und Kracken von Kohlenwasserstoffen erhalten.

- A. Einführung in die physikalischen Grundlagen des Meßverfahrens.
B. Technische Ausführung des Massenspektrometers.
C. Das Massenspektrum.

A. Einführung in die physikalischen Grundlagen des Meßverfahrens

Die dem Meßverfahren zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge sind im Prinzip einfach. Ein meist sehr schwacher Strom des zu analysierenden Gases durchfließt eine zunächst unter Hochvakuum befindliche Röhre. Das eine Ende der Röhre enthält die Ionenquelle. In ihr wird das eintretende Gas zunächst durch einen Strahl künstlich erzeugter Elektronen möglichst definierter Energie ionisiert. Die gebildeten Ionen erhalten dann durch geeignete elektrische Felder praktisch die gleiche Energie und verlassen die Ionenquelle durch eine enge Blende in Richtung der Rohrachse. Dieser Ionenstrahl tritt nun in ein senkrecht zur Vakuumröhre stehendes Magnetfeld ein, in dem die vorwiegend einfach elektrisch geladenen Ionen aus ihrer ursprünglich geradlinigen Bahn auf Kreisbahnen abgelenkt werden. Die Krümmung ist dabei abhängig von der Masse, der elektrischen Ladung und der Geschwindigkeit der Ionen:

$$(1) \quad r^2 = \frac{m}{e} \cdot V \cdot c^2 / 150 \cdot H^2$$

r = Radius in cm
 m = Masse in g
 e = Ladung in el. stat. Einh.
 V = Spannung in Volt
 c = Lichtgeschwindigkeit
 H = Magnetfeldstärke in Gauß.

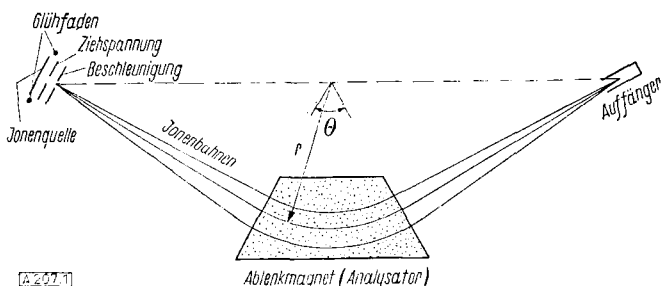


Bild 1

Schematische Darstellung der Ionenbahnen in einem Massenspektrometer

Da man von vorneherein dafür sorgte, daß die Ionen gleiche Energie besitzen, ist die Ablenkung im Magnetfeld nach obiger Gleichung nur noch vom Verhältnis m/e und von H abhängig.

¹⁾ E. B. Jordan u. L. B. Young, J. appl. Physics 13, 526 [1942].

²⁾ J. A. Hipple, ebenda 13, 551 [1942].

³⁾ H. W. Washburn, H. F. Wiley, S. M. Rock u. C. E. Berry, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 74 [1945].

- D. Zur technischen Weiterentwicklung der Massenspektrometer.
E. Anwendungsgebiete.
F. Bildung metastabiler Ionen durch Elektronenstoß.

Ein aus mehreren Molekel- oder Atomsorten (genauer m/e -Sorten) bestehender Ionenstrahl wird daher in einem solchen Magnetfeld in die einzelnen Ionensorten zerlegt, die das Magnetfeld dann getrennt verlassen und wieder geradlinig weiterfliegen. Dabei ist das Magnetfeld auf der Eintritts- wie auf der Austrittsseite durch eine senkrecht zur Rohrachse stehende Fläche begrenzt. Am anderen Ende der Vakuumröhre befindet sich ein Auffänger für die Ionen, dessen Eintrittsblende so eng gewählt wird, daß bei einem bestimmten Magnetfeld nur eine bestimmte Ionensorte mit genau gleichem m/e in diesen eintreten können. Man erreicht nun bei fester Ionenenergie durch Veränderung der Magnetfeldstärke, oder bei konstanter Magnetfeldstärke durch Veränderung der Ionenenergie, daß nacheinander alle vorhandenen Ionensorten in den Auffänger gelangen. Nimmt man zunächst einmal an, daß in der Ionenquelle alle ursprünglich vorhandenen Molekel- bzw. Atomsorten mit gleicher Wahrscheinlichkeit ionisiert werden, dann ist der im Auffänger gemessene Ionenstrom ein direktes Maß für die Häufigkeit der gemessenen m/e -Sorte.

Da eine sehr geradlinige Ausblendung des die Ionenquelle verlassenden Ionenstrahls eine unerwünschte Herabsetzung der Strahlintensität zur Folge hätte, läßt man eine leichte Divergenz des Strahls zu. Die Theorie des Massenspektrometers zeigt nun, daß das analysierende Magnetfeld gleichzeitig auch die Rolle einer Zylinderlinse der Strahlenoptik übernimmt, d. h. daß die nun unter etwas verschiedenen Winkeln, aber immer noch fast senkrecht in das Magnetfeld eintretenden Strahlen dort für gleiche m/e auch eine Fokussierung erfahren. Und zwar treffen die Ionen der m/e -Sorte, die das Magnetfeld dann wieder ungefähr senkrecht zur Magnetfeldbegrenzungsfläche verlassen, schließlich in einem Punkt zusammen. Der Entstehungsort der Ionen, der Krümmungsmittelpunkt der Bahnen im Magnetfeld und der Fokussierungspunkt liegen auf einer Geraden. Die Vakuumröhre des Massenspektrometers ist aber gerade so gekrümmt, daß seine Achse ungefähr die Richtung der praktisch senkrecht in das Magnetfeld eintretenden und auch senkrecht aus diesem austretenden m/e -Sorte hat. Dadurch ist r in der obigen Gleichung festgelegt. Der Auffänger wird zweckmäßig im Fokus angebracht. Trotz der so erreichten Intensitätssteigerung sind die gemessenen Ionenströme noch immer sehr schwach (10^{-10} bis 10^{-15} Amp.).

B. Technische Ausführung des Massenspektrometers

1. Das Magnetfeld

Die Theorie der Ionenbahnen und der Fokussierung im Magnetfeld hat Herzog⁴⁾, sowie Barber⁵⁾ und Stephens und Hughes⁶⁾ geliefert. Gebräuchlich sind vorwiegend Felder, bei denen der Ionenstrahl um 60° oder um 90° abgelenkt wird. In beiden Fällen befinden sich Ionenquelle und Auffänger weit außerhalb des Feldes (auch des Streufeldes) des Magneten. Am bekanntesten ist ein Spektrometer nach Nier⁷⁾, das 60° Ablenkung verwendet. Die in Göttingen entwickelten Massenspektrometer sind im Grundaufbau identisch mit dem Nierschen Typ. Die Frage der Verwendung der 60°- oder der 90°-Ablenkung ist meistens eine des äußeren Aufbaus. Im 90°-Spektrometer sind die Ionenbahnen etwas kürzer, dadurch wird die Konstruktion des Rohres vielleicht etwas robuster. In manchen Fällen werden auch Spektrometer mit 180°-Ablenkung benutzt⁸⁾. Sie besitzen gegenüber den Massenspektrometern mit sektorförmigen Magneten einige Vorteile. Die Konstruktion des Spektrometers, sowie die Justierung der Ionenquelle hinsichtlich des Magneten ist einfacher⁹⁾, die Bahnen der Ionen in der Ionenquelle sind genauer bestimmbar, da auch die Ionenquelle sich im Magnetfeld befindet. Die Verhältnisse der Ionenquelle für diesen Fall haben Jordan und Coggeshall eingehend studiert¹⁰⁾. Diese Spektrometer haben aber den Nachteil des notwendigerweise weit ausgedehnten Magnetfeldes, da in diesem Falle die Ionenquelle meist direkt mit in das Magnetfeld hineingebracht wird. Einen weniger massiven Magneten für 180°-Spektrometer hat Anker¹¹⁾ entworfen. Er liefert bis zu 1600 Gauß und kann bei 50000 Windungen und ca. 750 V Gleichspannung mit stabilisierten Netzanschlußgeräten betrieben werden.

Den Magnetfeldstrom liefern bei den amerikanischen Geräten fast immer stabilisierte Gleichstromgeräte¹²⁾ (einde hundert bis eintausend Volt Spannung, bei geringem Strom). Eine Zusammenstellung verwendeter Magnetfelder findet man bei Jordan und Young¹⁾; speziell zur Gasanalyse verwendete Spektrometer beschrieben Hipple²⁾, Washburn³⁾ und Nier¹³⁾. Das in Göttingen gebaute Gerät hat Paul⁴⁾ beschrieben.

2. Die Ionenquelle

Das zu analysierende Gas tritt durch eine enge Blende oder eine Kapillare in die Ionenquelle ein und wird durch eine Diffusionspumpe, die nahe der Ionenquelle angebracht ist, wieder abgesaugt. Im allgem. herrscht in der Ionenquelle ein Druck von ca. 10^{-4} mm. Zur Gasanalyse werden fast immer Ionenquellen verwendet, bei denen die Ionen durch Beschleunigung des Gases mit Elektronen aus einer zusätzlichen Elektronenquelle (Wolfram-Glühfaden oder Oxydkathode) erzeugt werden.

Es gibt natürlich mehrere Möglichkeiten der Anordnung des Elektronen emittierenden W-Fadens und der Beschleunigung der Ionen.

Eine Ionenquelle nach Heil¹⁵⁾, die zunächst in den Göttinger Massenspektrometern, neuerdings aber auch von Nier¹³⁾ verwendet wird, benutzt das Prinzip der in einem Potentialtrog hin und her laufenden Elektronen, die zudem noch durch ein festes Magnetfeld von ca. 100 Oersted so geführt werden, daß sie einen maximalen Weg im Gas zurücklegen. Die Ionen werden dann durch ein Feld von wenigen Volt aus dem Ionisierungsraum herausgezogen, durch elektrostatische Felder gebündelt und auf ca. 1000 Volt beschleunigt. So lassen sich relativ kräftige Ionenströme sehr konstanter Energie erzielen. Es genügt ein Elektronenemissionsstrom von 1 bis 2 mA. Der Nachteil liegt in der Verwendung des Magneten, dessen Streufeld Anlaß zu einer geringen Vordispersion der die Ionenquelle verlassenden Ionen gibt.

Vielfach verzichtet man daher auf den Magneten. Um noch eine genügende Ionenintensität zu bekommen, steigert man die Emission der Glühfäden, was sich allerdings wieder nachteilig auf deren Lebensdauer auswirkt. Solche Ionenquellen werden bei Messungen, bei denen es auf exakte Bestimmung der Ionenenergien und der Bahnen der Ionen in der Ionenquelle ankommt, z. B. bei der Bestimmung metastabiler Zustände von Ionen, verwendet.

Für die Energie der stoßenden Ionen wählt man im allgem. 75–100 Volt, da in diesem Energiebereich die Ionisierungswahrscheinlichkeit sich nicht mehr sehr mit der Elektronenenergie ändert. Zu den Versuchen über die Ionisationspotentiale, sowie über die kritischen Potentiale des Auftretens von Radikalen oder Fragmenten größerer Moleküle (z. B. Kohlenwasserstoffen) ist es notwendig, die Elektronenenergie von wenigen Volt bis 30 bis 40 Volt genau verändern zu können. Die Elektronenenergie wird durch stabilisierte Netzanschlußgeräte konstant gehalten^{12,13)}. Auch die Elektronenemission der Glühfäden wird so stabilisiert, daß sie während einiger Minuten auf ca. 0,2% konstant bleibt.

Die Beschleunigungsspannung für die Ionen, wenige hundert bis höchstens 2000 Volt, muß selbstverständlich auch auf mindestens 1% konstant gehalten werden.

3. Der Auffänger und die Messung der schwachen Ionenströme

Zur Messung der schwachen Ionenströme (von der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-15} Amp) läßt man die Ionen in einen Faraday-Käfig üblicher

Bauart eintreten, wobei auf die Verfälschung der Meßwerte durch Sekundärelektronen geachtet werden muß. Der Ionenstrom fließt über einen Hochohmwiderstand von 10^{10} bis 10^{11} Ohm zur Erde ab. Zur Messung der schwachen Ströme verwendet man:

a) eine Brückenschaltung mit 2 Elektrometerröhren¹⁶⁾.

Als Nullinstrument dient dabei ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von ca. 10^{-9} Amp/mm Ausschlag. Die Empfindlichkeit der Meßvorrichtung verändert man durch Parallelwiderstände zum Galvanometer. Vielfach geschieht dies automatisch durch geeignete Relais. Im allgem. werden die Galvanometerauslässe photographisch registriert¹⁷⁾; dabei wird der Transport des Papiers gekoppelt mit einer Änderung z. B. des Magnetfeldes des Analysators.

Dibeler und Mitarbeiter¹⁸⁾ beschreiben für nicht zu hohe Empfindlichkeiten eine einfache Anzeigeschaltung mit nur einer Elektrometerröhre. Der Ausgang des Elektrometerkreises wird unter Zuhilfenahme geeigneter Shunts direkt an den Galvanometerkreis angelegt.

b) Gleichstromverstärker

Zunächst steuert der Spannungsabfall am Ableitwiderstand des Auffängers wieder einen Elektrometerröhrenkreis¹⁹⁾. Diesem schließt sich ein Gleichstromverstärker hohen Verstärkungsgrades an, dessen einer Ausgangspol mit dem einen Ende des hohen Ableitwiderstandes verbunden wird (negative Rückkopplung vgl. Bild 2). Diese Schaltung liefert restlose

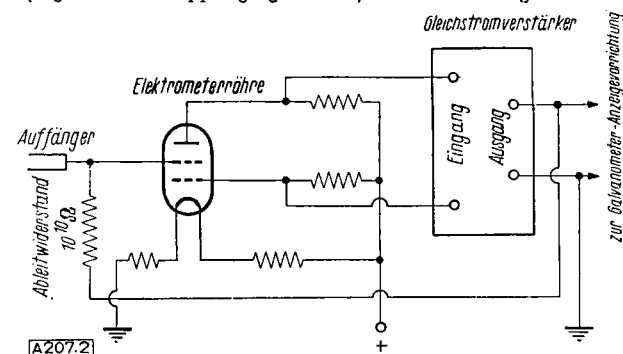


Bild 2

Schematisches Diagramm der Ionenstromverstärkung

Rückkopplung und eine Spannungsvervielfachung von gerade 1, so daß die Ausgangsspannung am Verstärker dieselbe ist wie die Spannung am hohen Ableitwiderstand. Mit dieser betreibt man nun die Galvanometeranzeigevorrichtung. Die Zeitkonstante des Elektrometerröhrenkreises mit dem hohen Ableitwiderstand liegt bei ca. 1 sec. Durch die Gleichstromverstärkung erhält man nun eine viel bessere Zeitkonstante, die sicher kleiner ist als die des Anzeigesystems, d. h. die Geschwindigkeit der Anzeige ist nun nur durch die Zeitkonstante des Galvanometerkreises begrenzt.

Meßtechnisch schwierig ist der große Intensitätsbereich (z. B. $10^4:1$), der z. B. bei einer Spurenanalyse auftreten kann. Das Problem wird gelöst, indem die Ströme zunächst nichtlinear (z. B. logarithmisch) verstärkt werden¹⁷⁾. Die jeweiligen Stromstärken betätigen dann Relais, die jeweils ein geeignetes System von Widerständen einschalten, das für einen engeren Strombereich eine lineare Verstärkung liefert. Einzelheiten der Schaltung^{12,20)}. Einen Verstärker für Batteriebetrieb hat neuerdings Nier¹³⁾ beschrieben.

Schließlich sei noch eine besondere Anordnung erwähnt, die Nier verwendet zur Messung von Isotopenmischungsverhältnissen, speziell im Falle zweier benachbarter Isotope²¹⁾. Dabei werden beide Ionenarten in zwei getrennten Auffängern gleichzeitig gemessen und ihr Häufigkeitsverhältnis durch eine Nullmethode (Brückenschaltung, vgl. Bild 3) bestimmt. Diese Meßanordnung schließt Strom- und Spannungsschwankungen innerhalb der gesamten Meßanordnung weitgehend aus.

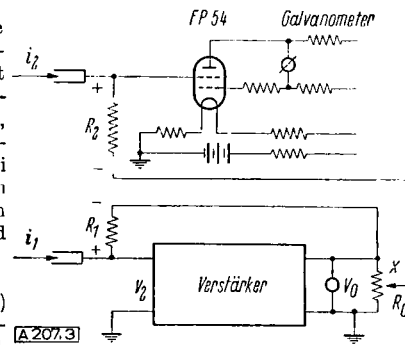


Bild 3

Schematische Darstellung der Nullmethode zur Bestimmung des Verhältnisses zweier Ionenströme (nach Nier²¹⁾)

4. Entladungsrohr und Pumpanlage

Die neueren Massenspektrometer (Göttinger Bauart, sowie nach Nier¹³⁾ sind ganz aus Metall. Für Gasanalysen werden Kupferrohre bevorzugt. Eine Reihe amerikanischer Spektrometer besitzen Spektrometerröhre aus

⁴⁾ Z. Physik 89, 447 [1934].

⁵⁾ Proc. Leeds philos. lit. Soc. 2, 427 [1933].

⁶⁾ Physic. Rev. 45, 123 u. 513 [1934].

⁷⁾ Rev. sci. Instr. 11, 212 [1940].

⁸⁾ H. W. Washburn, H. F. Wiley u. S. M. Rock, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15, 541 [1943].

⁹⁾ H. G. Thode, R. L. Graham u. J. A. Ziegler, Canad. J. Res. 23, 40 [1945].

¹⁰⁾ J. appl. Physics 13, 539 [1942].

¹¹⁾ Rev. sci. Instr. 19, 440 [1948].

¹²⁾ J. A. Hipple, J. D. Grove u. W. M. Hickam, Rev. sci. Instr. 16, 69 [1945].

¹³⁾ Rev. sci. Instr. 18, 398 [1947].

¹⁴⁾ Z. Physik 124, 244 [1948].

¹⁵⁾ Ebenda, 120, 212 [1943].

¹⁶⁾ J. Schintmeister: Die Elektronenröhre als physikal. Meßgerät, Springer, 1943.

¹⁷⁾ D. J. Pompeu u. C. J. Penner, Rev. sci. Instr. 13, 218 [1943]; H. W. Washburn, H. F. Wiley u. S. M. Rock, Ind. Engng. Chem. 15, 541 [1943]; T. J. Rhodes: Industrial Instruments for Measurement and Control (McGraw-Hill Book Comp., New York 1941).

¹⁸⁾ Rev. sci. Instr. 19, 720 [1948].

¹⁹⁾ L. A. DuBridge u. H. Brown, ebenda 4, 532 [1933]; D. B. Penick, ebenda 6, 115 [1936].

²⁰⁾ D. J. Grove u. J. A. Hipple, ebenda 18, 837 [1947].

²¹⁾ A. O. Nier, E. P. Ney, M. G. Inghram, ebenda 18, 294 [1947]; F. W. Aston Proc. Roy. Soc. A 126, 511 [1930].

Glas (Pyrex). Das Vakuum im Spektrometer soll besser als 10^{-5} mm sein, bei Gaszufuhr soll der Druck nicht wesentlich über 10^{-4} mm ansteigen, da sonst Stöße zwischen den Molekeln mit zu großer Häufigkeit auftreten. Man verwendet daher Diffusionspumpen mit Sauggeschwindigkeiten von 10–20 l/sec. In manchen Fällen ist eine Pumpe unmittelbar an der Ionenquelle zum Absaugen des Gases und eine besondere Pumpe zur Aufrechterhaltung des Vakuums im Rohr notwendig.

5. Zur Anordnung der Gaszufuhr

Mit der Gaszufuhr und -Strömung hat sich *Hönig*²²⁾ theoretisch und experimentell befaßt. Für die Gasanalyse wünscht man:

a) Der Ionenstrahl soll direkt proportional zum Gasdruck im Vorratsgefäß und möglichst unabhängig vom Molekulargewicht sein.

b) Bei einem Gasgemisch sollen die einzelnen Gaskomponenten unabhängig voneinander als Ionenströme auftreten.

c) Der Gasfluß soll weitgehend konstant sein.

Im allgem. läßt man das Gas durch eine Kapillare, oder auch durch eine enge Öffnung in den Ionisierungsraum eintreten.

*Knudsen*²³⁾ fand für die molekulare Strömung für die Gasmenge, die aus einem Gefäß (V, p) pro Zeiteinheit durch eine Kapillare der Weite D_K und der Länge L fließt:

$$(2) \quad Q_m = d(pV)/dt = 3800 (D_K^3/L) \cdot (T/M^{1/2}) \cdot (p_1 - p_2) = m_K (T/M^{1/2}) \cdot (p_1 - p_2),$$

p_1 = Druck vor, p_2 hinter der Kapillare, M = Molekulargewicht, T = Temperatur.

Für den Fall der Kreisöffnung fand er:

$$(3) \quad Q_m = 2860 D_0^3 (T/M^{1/2}) \cdot (p_1 - p_2).$$

Molekulare Strömung bedeutet nun, daß während des Strömungsvorganges praktisch keine Zusammenstöße zwischen den Gasmolekeln stattfinden sollen. Dafür gibt *Knudsen* im Falle der Kapillare für die mittlere freie Weglänge der Molekeln $\lambda > \text{etwa } 30 D_K$ an. *Klose*²⁴⁾ fand experimentell, daß im Kapillarfall molekulare Strömung vorhanden ist, wenn λ etwa 15–40 D_K ist, im Falle der Kreisöffnung soll $\lambda \sim 20 D_0$ sein. Bei hohem Druck wird die Strömung viscos, Q folgt dann dem Poiseuilleschen Gesetz:

$$(4) \quad Q_v = \pi(D_K^4/128 \cdot \eta \cdot L) \cdot \bar{p} \cdot (p_1 - p_2), \text{ wobei } \bar{p} = \frac{1}{2} \cdot (p_1 + p_2).$$

Hönig zeigte, daß für die molekulare Strömung die Intensität der Ionenströme des Spektrometers wirklich unabhängig von M und proportional zum Vorratsdruck wird. Nennt man den Druck in der Ionenquelle für eine Gaskomponente p_2 , so ist die Intensität an Ionen dieser Sorte proportional $p_2 \cdot p_3$ sei der Druck im Raum zur Pumpe hin. Es strömt nun hinein:

$$(5) \quad Q_{12} = (T/M^{1/2}) \cdot (p_1 - p_2)/r_{12} \quad \text{und heraus}$$

$$Q_{23} = (T/M^{1/2}) \cdot (p_2 - p_3)/r_{23}.$$

Dabei sind r_{12} und r_{23} die Strömungswiderstände der betreffenden Teile des Systems. Im Gleichgewicht muß sein:

$$(6) \quad Q_{12} = Q_{23}, \quad \text{also}$$

$$(p_1 - p_2)/r_{12} = (p_2 - p_3)/r_{23},$$

wobei sich M heraushebt. Da im allgemeinen $p_1 > p_2 > p_3$, ist annähernd

$$(7) \quad p_2 = p_1 \cdot r_{23}/r_{12}.$$

Die Ionenintensität ist also proportional zum Vorratsdruck p_1 . Es ist leicht einzusehen, daß für die molekulare Strömung auch Bedingung 2, Unabhängigkeit der Komponenten untereinander, erfüllt ist, da ja gerade praktisch keine Stöße zwischen den Molekeln vorkommen sollen. Dagegen ist die dritte Forderung nicht so gut erfüllt. Da die strömende Menge Q_{12} umgekehrt proportional zu $M^{1/2}$ ist, verschiebt sich das ursprüngliche Mischungsverhältnis der Gaskomponenten im Vorratsgefäß allmählich zu gunsten größerer Molekulargewichte. Dies hat *Hönig* auch experimentell an einem Gemisch von Butan und Wasserstoff gezeigt. Es ist deswegen notwendig, Gasanalysen jeweils in möglichst kurzer Zeit durchzuführen.

C. Das Massenspektrum

1. Die Ausmessung des Spektrums

Die für eine Analyse wesentliche Messung besteht darin, daß das gesamte Spektrum der Massen allmählich über den Spalt vor dem Auffänger hinweggeführt wird. Dazu kann man entweder die Energie der Ionen, d. h. die Beschleunigungsspannung an der Ionenquelle, oder das Magnetfeld, oder beide Größen variieren. Man trägt dann einfach die Größe des Ionenstromes im Auffänger als Funktion der Spannung oder des Magnetfeldes auf. Die Frage, welche dieser beiden Größen verändert werden soll, ist für die Konstruktion eines allgemein verwendbaren Meßgerätes von erheblicher Bedeutung. Aus Gleichung (1) sieht man, daß zur Veränderung der Spannung bei konstantem Feld der zur Verfügung stehende Spannungsbereich recht groß sein muß. Es ist nämlich dann

$$\text{Masse} \cdot \text{Spannung} = \text{konstant},$$

so daß zur Messung der kleinen Massen relativ hohe Spannungen aufgewandt werden müssen, wenn man nicht bei mittleren und großen Massen zu kleine Energien nehmen will. Man hilft sich so, daß man nur für gewisse Massen-

bereiche die Spannung oder die Magnetfeldstärke konstant läßt. Jede Art der Messung setzt sehr konstante Spannungen, bzw. Stromstärken voraus. So sollte z. B. die Spannung auf etwa 10^6 konstant sein. Die Messung muß entsprechend genau sein. Die Magnetstrommessung muß doppelt so genau sein wie die Spannungsmessung, da H in der Gleichung (1) quadratisch auftritt. Ferner muß man auf etwa auftretende Remanenzerscheinungen des Magneten achten. Die Messung des Magnetfeldes geschieht am einfachsten durch Messung des Stromes, nach vorheriger Eichung. Zuverlässiger ist allerdings eine direkte Messung des Feldes durch eine rotierende Spule¹²⁾. Da die Betriebsdaten des Massenspektrometers nicht beliebig lange konstant sein werden, sollte die Messung für eine Analyse in kurzer Zeit, vielleicht 10–20 min durchgeführt werden können.

Die Veränderbarkeit der Spannung gestattet eine rasche Übersicht über das Spektrum. Dabei wird die Ionenenergie periodisch über den Gesamtbereich variiert. Die Spannung am hohen Widerstand des Auffängers wird dann verstärkt und an die vertikalen Platten eines Oszillographen angelegt. Die horizontale Ablenkung verläuft synchron, z. B. als Sägezahnspannung, mit der Variation der Ionenenergie. Das entstehende Bild gibt die Strom-Spannungscharakteristik am Auffänger an. Man erkennt ohne Weiteres den Vorteil einer solchen Meßmethode. Sie gestattet eine qualitative Analyse, die rasch und laufend wiederholt werden kann. Sie wird daher sicher bei der Untersuchung allmählich veränderlicher Gaszusammensetzungen nützlich sein können. Bei den bisherigen Anordnungen²⁵⁾ durchlief die veränderliche Spannung den gesamten Bereich etwa 3–4 mal pro min. Die bisher maximal erreichte Empfindlichkeit ist bei 10^{10} Ohm etwa $5 \cdot 10^{-14}$ Amp pro cm vertikaler Ablenkung.

2. Auswertung des Spektrums

Die Auswertung des Spektrums erscheint zunächst einfach, da man die Abszisse eines solchen Diagramms ohne Weiteres in Massenzahlen umrechnen kann. Sollen die Ordinaten aber direkt die relative Häufigkeit der Gaskomponente angeben, so muß — abgesehen von den schon oben genannten Bedingungen für den Gasfluß — die Ionisierung in der Ionenquelle für alle Komponenten mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen. Das ist im allgem. nicht ohne Weiteres der Fall, da die Ionisierungsquerschnitte für verschiedene Gase erheblich voneinander abweichen. Zur Ionisierung eines Gases ist zunächst erforderlich, daß die Energie der stoßenden Elektronen größer ist als die Ionisierungsenergie. Mit steigender Elektronenenergie wächst dann die Ausbeute an Ionen rasch an. Erst im Bereich von etwa 70–100 Volt ändert sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht mehr sehr mit der Elektronenenergie. Bild 4 zeigt die Kurven der Ionisierungsquerschnitte für einige Gase. Man sieht, daß die erreichten Maxima untereinander oft um ein Mehrfaches unterschiedlich sind, z. B. im Falle des Argons und Heliums. Bei anderen Gasen sind sie fast gleich, wie z. B. bei Stickstoff und Sauerstoff.

Dieses Problem ist bisher noch nicht genügend untersucht worden. So sind z. B. bei den Kohlenwasserstoffen bisher nur wenige genaue Messungen veröffentlicht worden.

Gewöhnlich verwendet man Elektronenenergien von 75–100 Volt. Diese reichen für eine einfache qualitative Analyse eines Gasgemischs auch vollkommen aus. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei quantitativen Analysen. Dabei ist man gezwungen, etwa den folgenden Weg zu beschreiten: Zunächst bestimmt man die Komponenten des Gasgemischs qualitativ bei einer bestimmten Elektronenenergie. Dann mißt man bei den gleichen Energie und auch sonst möglichst gleichen Verhältnissen die Ionisierungswahrscheinlichkeit für jede Komponente, indem man das betreffende Gas entweder allein oder im Gemisch mit vorher schon gemessenen Eichsubstanzen (wie z. B. Neon oder Argon) dem Massenspektrometer zuführt. Der gefundene Ionenstrom läßt sich dann leicht mit dem Ionenstrom der Komponente des zu analysierenden Gases vergleichen. Man muß ferner beachten, daß ein und dieselbe Gaskomponente mehrfach im Spektrum auftreten kann: als Molekel- und z. B. auch als Atomion, oder auch als mehrfach geladenes Ion. Hierdurch sind gelegentlich Massenzahlen im Spektrum doppelt besetzt. Dann sind zusätzliche Kontroll- und Eichmessungen erforderlich. Das Überlappen der Spektren wirkt sich besonders bei der Analyse von komplizierten Kohlenwasserstoffen aus.

Würde man auf dem angegebenen Wege genauere Gasanalysen mit dem Massenspektrometer durchführen müssen, so würde dies eine jeweils recht langwierige und umständliche Messung bedeuten. Es ist daher angebracht, mit dem Spektrometer zunächst einmal eine größere Zahl von Eichmessungen für die gebräuchlichen, bzw. bei den Analysen vermutlich auftretenden Gase durchzuführen. Zur richtigen Deutung der Spektren und zum Erkennen von störenden Nebeneffekten ist eine genaue Kenntnis und eine längere Erfahrung mit dem Massenspektrometer unerlässlich. Die Nutzbarkeit eines solchen stationären Gerätes, wie es das Massenspektrometer darstellt, wächst mit der Erfahrung, die die Bedienungsmannschaft sich aneignet.

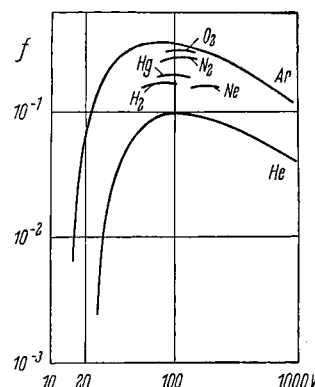


Bild 4
Ionisierungsfunktion durch Elektronenstoß für verschiedene Gase (nach Engel-Steenbeck²⁶⁾)

²²⁾ J. appl. Physics 16, 646 [1945].

²³⁾ Ann. Physik 28, 75 u. 999 [1909].

²⁴⁾ W. Klose, ebenda 11, 73 [1931].

²⁵⁾ A. T. Forrester u. W. B. Whalley, Rev. sci. Instr. 17, 549 [1946].

²⁶⁾ A. v. Engel u. M. Steenbeck: Elektr. Gasentladungen, I. Bd., Springer 1932.

D. Zur technischen Weiterentwicklung der Massenspektrometer

1. Verbesserung der Fokussierungsbedingungen

Die den bisherigen Spektrometern zugrunde liegende Theorie sieht eine Fokussierung nur in einer Ebene senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien vor (zweidimensionale Fokussierung). Dabei betragen die Öffnungswinkel der Ionenströme in dieser Ebene nur wenige Grad. Man könnte nun daran denken, daß die Leistungsfähigkeit eines Spektrometers beträchtlich erhöht wird, wenn es gelänge, auch eine Fokussierung in einer Richtung parallel zu den magnetischen Kraftlinien mit einfachen Mitteln zu erreichen. Es erscheint dem Verfasser möglich, hier aus der Entwicklung in der Technik der Spektrographen für die β -Strahlen radioaktiver Substanzen Nutzen zu ziehen. Hier haben Siegbahn und Svartholm^{26a)} und Shull und Dennison^{26b)} gezeigt, daß eine Fokussierung in der dritten Dimension zu einem gewissen Grade durchführbar ist. Man muß dabei allerdings auf das homogene Magnetfeld verzichten und ein solches verwenden, das z. B. im Falle des bisherigen 180° Spektrometers

- nach wie vor zylindrisch symmetrisch und
- auch noch symmetrisch zur Mittelebene des Magnetfeldes ist, das aber
- in der Mittelebene nicht homogen ist, sondern mit dem Radius nach außen hin abnimmt, etwa gemäß

$$H = H_0 - \alpha \frac{r-a}{a} H_0 + \beta \frac{(r-a)^2}{a^2} H_0;$$

dabei ist a der Radius der nach (1) auftretenden Kreisbahn. α und β sind Konstanten, die sich im Falle des bisherigen 180°-Spektrometers zu $\alpha = 1/2$ und β zu etwa $3/8$ ergeben; d. h. das Feld nimmt hier nach außen hin in erster Näherung mit $1/r^{1/2}$ ab. Die Fokussierung wird für alle drei Richtungen nun nicht nach 180° sondern erst nach $180^\circ \cdot \sqrt{2}$ erreicht. Die Doppelfokussierung liefert sowohl eine Steigerung der Intensität als auch des Auflösungsvermögens.

2. Vereinfachte technische Ausführung des Spektrometers

In vielen Fällen ist die gute Auflösung bei hohen Massenzahlen nicht erforderlich und eine etwas geringere Genauigkeit durchaus zulässig. Ein recht brauchbares tragbares Gerät dieser Art für Massenzahlen zwischen 4 und 65 ist von Siri^{26c)} gebaut worden. Er verwendet einen Permanentmagneten von 2700 Gauß zur 180°-Ablenkung der Ionen. Die Ionen entstammen einer einfachen Ionenquelle, wie sie bei 180°-Spektrometern üblich ist. Der Glühfaden für die zur Ionisierung benötigten Elektronen kann rasch ausgewechselt werden. Die Ionen werden durch eine Gleichspannung von bis zu 3000 Volt beschleunigt. Dieser Gleichspannung wird eine Wechselspannung (200 Hz) von 200 Volt überlagert. Diese 200 Volt reichen aus, um eine Massenlinie oder auch einen Bereich von mehreren nebeneinander liegenden Linien recht genau zu untersuchen. Das gesamte Spektrum wird durch Veränderung der Beschleunigungsspannung ausgemessen.

Die Messung der Ionenströme am Auffänger kann dann mit Hilfe eines Wechselstromverstärkers (ca. 300000-fache Verstärkung) erfolgen; die Linien werden schließlich auf dem Kathodenstrahloszillographen beobachtet. Die Abszissenablenkung erfolgt synchron mit der Änderung der Beschleunigungsspannung. Die Empfindlichkeit ist $2 \cdot 10^{-12}$ Amp/emp Ablenkung auf dem Oszillographen. Isotopenmischungsverhältnisse sind mit diesem Gerät noch auf 2–5% meßbar.

E. Anwendungsgebiete²⁾.

1. Gasanalysen einfacher Art

Einfache qualitative Gasanalysen lassen sich mit dem Massenspektrometer schon in wenigen Minuten durchführen. Dabei ist die Meßgenauigkeit wohl der chemischen Analyse ebenbürtig. Neben der Schnelligkeit besteht ein weiterer, ganz wesentlicher Vorteil darin, daß zur Messung nur sehr geringe Mengen benötigt werden; oft genügt weniger als 1 cm³ von Atmosphärendruck. Die Methode hat sich bereits u. a. bewährt bei:

- Auffindungen von Spuren von Beimengungen z. B. von N₂ oder O₂ oder einfachen Kohlenwasserstoffen.
- Prüfung von Gasresten in abzuschmelzenden Röhren (z. B. bei Elektronenröhren oder gasgefüllten Röhren).
- Untersuchung besonders geringer Gasproben.
- Messung einer kontinuierlich sich ändernden Gaszusammensetzung.

Dabei kann in verhältnismäßig kurzen Zeitabständen jeweils eine Gesamtanalyse durchgeführt werden. Es kann aber auch der sich ändernde Partialdruck einer oder vielleicht auch einiger weniger Komponenten eines Gasgemischs relativ zueinander kontinuierlich gemessen werden (z. B. Überprüfung der Reinheit von N₂ in Kühltürmen). Liegt der Schwerpunkt der Messung auf ganz speziellen Gassorten, so empfiehlt es sich, die früheren Untersuchungen über dieselben zu Rate zu ziehen. In Tabelle I wird daher auf frühere Arbeiten für einige Gase (ohne Kohlenwasserstoffe) hingewiesen. Dabei entbindet aber auch die Kenntnis derselben nicht von einem erneuten Studium der in Frage kommenden Gase im eigenen Spektrometer.

^{26a)} Nature [London] 157, 772 [1946].

^{26b)} Physic. Rev. 71, 681 [1947].

^{26c)} W. Siri, Rev. Scient. Instr. 18, 540 [1947].

He -Ar- Ne	nach Bleakney ²⁷⁾
Hg	" "
H ₂ -O ₂ -CO	" Hagstrum u. Tate ²⁸⁾
Br ₂	" Blewett ²⁹⁾
J ₂	" Hogness u. Harkness ³⁰⁾
N ₂	" Tate, Smith u. Vaughan ³¹⁾
NO ₂ -N ₂ O	" Smyth u. Stueckelberg ³²⁾
NO	" Tate, Smith u. Vaughan ³¹⁾
H ₂ O	" Mann, Hustrulid u. Tate ³³⁾
CO ₂	" Smyth u. Stueckelberg ³⁴⁾
	" Kallmann u. Rosen
	" Friedländer, Kallmann u. Rosen
HCN -CN ₂	" Kusch, Hustrulid u. Tate ³⁵⁾
HCl	" Nier u. Hanson ³⁶⁾
CS ₂	" Linder ³⁷⁾ ; Smyth u. Blewett ³⁸⁾
SO ₂	" Smyth u. Mueller ³⁹⁾
NH ₃	" Mann, Hustrulid u. Tate ³³⁾
B ₂ H ₆	" Hipple ⁴⁰⁾
N ₂ H ₄	" Taylor ⁴¹⁾
CHBrF ₂ , CCl ₂ F ₂ , CCl ₄	" Baker u. Tate ⁴²⁾

Tabelle 1
Untersuchungen mit dem Massenspektrometer

II. Messung von Isotopenmischungsverhältnissen

Auf diesem Gebiet sind wohl die genauesten Messungen durchgeführt worden. Das Massenspektrometer wird daher bei allen Arbeiten mit stabilen Isotopen als Indikatoren verwendet^{2,43)}. Hier stellt es oft überhaupt das einzige verfügbare Meßverfahren dar. Ein Fortschritt hierbei wurde von Nier²¹⁾ dadurch erzielt, daß die Messung zweier benachbarter Isotope mit zwei in geeigneter Weise nebeneinander liegenden Auffängern durchgeführt wird (vgl. Abschnitt A, 3b).

III. Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen

Die Analysen von Kohlenwasserstoffen sind dadurch erschwert, daß die Kohlenwasserstoffmolekeln bei der zur Ionisierung notwendigen Beschleunigung mit Elektronen nicht allein ionisieren, sondern mit einer mindestens gleich großen, in vielen Fällen sogar viel größeren Wahrscheinlichkeit dissoziieren. Die Analysen sind daher noch einigermaßen leicht durchführbar und übersichtlich, wenn es sich um Gemische von einigen wenigen Kohlenwasserstoffen mit anderen Gasen handelt. Aber auch Untersuchungen von Gemischen von Kohlenwasserstoffen sind durchgeführt worden. Es empfiehlt sich aber hier ganz besonders, vorher jede einzelne Gaskomponente im Massenspektrometer zu studieren. Solche Einzeluntersuchungen sind schon recht häufig gemacht worden.

a) Messung der Ionisation und Dissoziation durch Elektronenstoß

Bei diesen Versuchen wurde dafür gesorgt, daß die stoßenden Elektronen in der Ionenquelle möglichst gleiche Energie besitzen. Die Elektronenenergie wurde dabei auf z. T. weniger als 0,1 Volt genau bestimmt und konstant gehalten. Es wurde besonders versucht, die Elektronenenergie festzustellen, bei der gewisse Molekeln oder Radikale zuerst im Spektrum auftreten. Dabei erhält man unter Umständen für ein und dasselbe Radikal zwei verschiedene kritische Potentiale. Wenn nämlich eine Molekel XY mit Elektronen der Energie E beschossen wird, wird sie dissoziieren und dabei ein Ion X^+ bilden, wenn $E \geq A(X^+)$, wobei $A(X^+)$ das für das Radikal X^+ kritische Potential (appearance potential = AP) darstellt, wenn eben X^+ aus der Ausgangsmolekel XY durch Elektronenstoß hervorgegangen ist. Wenn jedoch das Radikal X bereits vorhanden ist z. B. als Folge thermischer oder chemischer Dissoziation, dann treten schon bei einer Energie $E \geq I(X^+)$ Ionen auf, wobei $I(X^+)$ das Ionisationspotential (\approx IP) des freien Radikals (Molekel, Atom) X bedeutet. $I(X^+)$ ist nun $< A(X^+)$, um einen Betrag, der von der

²⁷⁾ Physic. Rev. 36, 1303 [1930].

²⁸⁾ Ebenda 59, 354 [1941].

²⁹⁾ Ebenda 49, 900 [1936].

³⁰⁾ Ebenda 32, 784 [1928].

³¹⁾ H. D. Smyth u. E. C. Stueckelberg, ebenda 36, 472 [1930]; H. Kallmann u. B. Rosen, Z. Physik 61, 61 [1930]; Friedländer, H. Kallmann u. B. Rosen, Naturwiss. 19, 510 [1931].

³²⁾ Physic. Rev. 52, 843 [1937]; K. E. Dorsch u. H. Kallmann, Z. Physik 60, 376 [1930].

³³⁾ Physic. Rev. 50, 722 [1936].

³⁴⁾ Ebenda 47, 149 [1932].

³⁵⁾ Ebenda 46, 276 [1934].

³⁶⁾ Ebenda 43, 212 [1933].

³⁷⁾ Ebenda 57, 350 [1940].

³⁸⁾ Ebenda 48, 525 [1935].

³⁹⁾ Ebenda 36, 478 [1930].

⁴⁰⁾ Ebenda 58, 340 [1940].

⁴¹⁾ Ebenda 47, 666 [1935].

⁴²⁾ Ebenda 53, 683 [1938].

⁴³⁾ D. Rittenberg, J. appl. Physics 13, 561 [1942].

Dissoziationsenergie der Ausgangsmolekel und den kinetischen Energien der Bruchstücke abhängt. Es ist daher auch möglich, für jedes Radikal einen Elektronenenergiebereich zu finden, in dem zwar die schon vorhandenen Radikale ionisiert, aber die Ausgangsmolekeln noch nicht dissoziiert werden.

Auf diese Weise kann mit dem Massenspektrometer z. B. die Konzentration an freien Radikalen bestimmt werden. Zwischen $A(X^+)$ und $I(X^+)$ besteht, wie schon bemerkt, ein Zusammenhang. Und zwar setzt sich die Energie $A(X^+)$ zusammen aus der Energie $P(XY)$, die zur Dissoziation in neutrale Bruchstücke in ihrem niedrigsten Energiezustand benötigt würde, aus der kinetischen Energie der Bruchstücke und ihrer gesamten Anregungsenergie $W(XY)$ – falls sie sich in angeregten Zuständen befinden –, und der Ionisierungsenergie $I(X^+)$ für das Bruchstück X . Also:

$$A(X^+) = I(X^+) + P(XY) + W(XY).$$

Es wird also in manchen Fällen möglich sein, die Dissoziationsenergie P oder eine Anregungsenergie W zu ermitteln.

In Tabelle 2 (nach *Hipple*²⁾) seien, da es unmöglich ist, alle Arbeiten zu besprechen, die älteren Arbeiten zusammengestellt, die sich im wesentlichen mit dem Spektrum der Dissoziationsprodukte befassen und nur vereinzelt genauere Messungen über das AP und IP enthalten.

Systematische AP-, bzw. IP-Messungen sind erst in den letzten Jahren durchgeführt worden. Die Gase Methan⁴⁴⁾, Äthan⁴⁷⁾, Propan^{46 47)}, Butan^{2, 47)} sind am häufigsten untersucht worden. Genaue AP- und IP-Messungen an Methan, Propan, Propylen,

CH ₄	nach <i>Smith</i> ⁴⁴⁾
C ₂ H ₆ - C ₂ H ₅	„ <i>Hipple</i> ⁴⁵⁾
C ₃ H ₈ - C ₃ H ₇	„ <i>Delfosse</i> u. <i>Bleakney</i> ⁴⁶⁾
C ₄ H ₁₀ (iso und normal)	„ <i>Stevenson</i> u. <i>Hipple</i> ⁴⁷⁾
C ₂ H ₄	„ <i>Kusch</i> , <i>Hustrulid</i> u. <i>Tate</i> ⁴⁸⁾
C ₂ H ₂	„ <i>Tate</i> , <i>Smith</i> u. <i>Vaughan</i> ⁴⁹⁾
CH ₃ Cl	„ <i>Barnes</i> u. <i>Hogness</i> ⁴⁸⁾
CH ₃ OH - C ₂ H ₅ OH	„ <i>Cummings</i> u. <i>Bleakney</i> ⁴⁹⁾
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₁₂ - C ₅ H ₈ N	„ <i>Hustrulid</i> , <i>Kusch</i> u. <i>Tate</i> ⁵⁰⁾

Tabelle 2

Einige ältere Arbeiten über Kohlenwasserstoffe

Butan, Butylen, NO hat auch *Ellenton*⁵¹⁾ durchgeführt (vgl. unten). Genaue AP-Messungen an einer Reihe von Paraffinen sind von *Koffel* und *Lad*⁵²⁾ im Verlauf von Studien über Verbrennungsvorgänge gemacht worden. Ihre Resultate sind, z. T. zusammen mit den Ergebnissen anderer früherer Untersuchungen in Tabelle 3 zusammengestellt.

Als Musterbeispiel einer sorgfältigen Einzeluntersuchung seien die eingehenden Messungen von *Mariner* und *Bleakney*⁵³⁾ über alle bei der Dissoziation von Ameisensäure unter Elektronenstoß auftretenden Bruchstücke angeführt. Außer den kritischen Potentialen AP wurden auch die relativen

⁴⁴⁾ Physic. Rev. 51, 263 [1937].

⁴⁵⁾ Ebenda 53, 530 [1938]; *D. P. Stevenson* u. *J. A. Hipple*, J. Amer. Chem. Soc. Mai 1942.

⁴⁶⁾ Physic. Rev. 56, 256 [1939].

⁴⁷⁾ J. Amer. Chem. Soc. 64, 1588 u. 2769 [1942]; 65, 209 [1943].

⁴⁸⁾ J. Chem. Physics 3, 687 [1935].

⁴⁹⁾ Physic. Rev. 58, 787 [1940].

⁵⁰⁾ Ebenda 54, 1037 [1938].

⁵¹⁾ J. Chem. Physics 15, 455 [1947].

⁵²⁾ Ebenda 16, 420 [1948].

⁵³⁾ Physic. Rev. 72, 792 [1947].

m/e	Ion	Methan	Methan ⁴⁴⁾	Äthan	Äthan ⁴⁷⁾	Propan	Propan ⁴⁶⁾	Propan ⁴⁷⁾	n-Butan	n-Butan ⁴⁷⁾	Iso-Butan	Iso-Butan ⁴⁷⁾
13	CH ⁺	24,3±0,5	23,3±0,6									
14	CH ₂ ⁺	20,0±0,3	15,7±0,5 2 9 ± 0 8									
15	CH ₃ ⁺	14,4±0,3	14,4±0,4	14,5±0,3	14,3±0,3							
16	CH ₄ ⁺	13,0±0,2	13,3±0,4									
26	C ₂ H ₂ ⁺			15,3±0,3	15,1±0,3	14,6±0,3	14,4±0,5					
27	C ₂ H ₃ ⁺			15,5±0,3	15,3±0,3	15,4±0,3	15,2±0,3		15,7±0,3	14,2±0,3	15,9±0,3	14,7±0,3
28	C ₂ H ₄ ⁺			12,1±0,2	12,2±0,1	11,8±0,3	12,2±0,2	11,9	11,4±0,2	11,6±0,1	13,6±0,3	12,1±0,2
29	C ₂ H ₅ ⁺			12,8±0,2	12,9±0,2	12,3±0,3	12,3±0,2	12,3	12,6±0,3	12,1±0,1	17,0±0,5	12,8±0,2
30	C ₂ H ₆ ⁺			11,5±0,2	11,7±0,1							
41	C ₃ H ₅ ⁺					14,7±0,3	14,0±0,3		13,3±0,3	13,2±0,1	14,6±0,3	13,6±0,1
42	C ₃ H ₆ ⁺					12,2±0,3	12,3±0,3		10,7±0,3	11,0±0,1	10,7±0,2	10,8±0,1
43	C ₃ H ₇ ⁺					11,5±0,3	11,9±0,2	11,7±0,1	10,9±0,3	11,2±0,1	11,0±0,3	11,0±0,1
44	C ₃ H ₈ ⁺					11,2±0,3	11,3±0,3	11,3±0,1				
57	C ₄ H ₉ ⁺								11,8±0,3	12,1±0,3	11,6±0,3	11,6±0,3
58	C ₄ H ₁₀ ⁺								10,3±0,3	10,4±0,1	10,3±0,2	10,4±0,1

m/e	Ion	n-Pentan	Iso-Pentan	Neo-Pentan	n-Hexan	2-Methyl-Pentan	3-Methyl-Pentan	2,2-Dime-thyl-Butan	2,3-Dime-thyl-Butan	n-Heptan	2,2,3-Prime-thyl-Butan
15	CH ₃ ⁺	28,7±1,0	25,5±1,0	29,3±1,0	25,6±0,4	27,8±0,4	28,7±0,4	27,8±0,3	28,3±0,3	26,6±0,3	27,7±0,3
27	C ₂ H ₃ ⁺	18,5±0,2	20,2±0,3	22,6±0,3	20 4 ± 0,3	21,0±0,3	23,3±0,3	22,2±0,3	19,3±0,4	21,7±0,2	22,4±0,2
28	C ₂ H ₄ ⁺	19,5±0,5	21,4±1,0	21,9±0,3	20,3±0,3	22,1±0,2	20,4±0,3	20,0±0,3	20,6±0,3	14,9±0,2	15,9±0,3
29	C ₂ H ₅ ⁺	14,9±0,3	14,9±0,3	15,0±0,3	14,8±0,3	16,5±0,2	15,2±0,2	15,0±0,2	17,3±0,2	15,9±0,2	15,9±0,3
39	C ₃ H ₃ ⁺	21,9±0,3	19,0±0,2	23,0±0,3	23,6±0,3	23,0±0,3	24,1±0,3	22,4±0,3	22,9±0,3	23,4±0,3	24,5±0,3
40	C ₃ H ₄ ⁺	18,4±0,3	17,6±0,2	21,8±0,3	20,9±0,3	20,9±0,4	20,8±0,3	21,2±0,3	18,4±0,3	21,0±0,2	21,2±0,3
41	C ₃ H ₅ ⁺	14,4±0,2	14,2±0,2	13,9±0,2	14,1±0,3	14,9±0,3	13,7±0,2	13,6±0,2	16,2±0,3	15,4±0,3	15,3±0,3
42	C ₃ H ₆ ⁺	11,2±0,2	11,6±0,2	13,2±0,2	11,5±0,2	11,2±0,3	13,2±0,2	14,5±0,3	11,0±0,3	11,6±0,2	15,7±0,3
43	C ₃ H ₇ ⁺	11,8±0,2	12,5±0,2	13,6±0,2	12,5±0,3	12,4±0,3	12,7±0,2	11,3±0,2	12,7±0,3	12,5±0,2	13,1±0,2
55	C ₄ H ₇ ⁺	14,2±0,3	14,9±0,3	14,9±0,3	15,0±0,3	14,1±0,3	14,3±0,2	13,8±0,2	14,3±0,2	13,7±0,2	14,8±0,2
56	C ₄ H ₈ ⁺	11,3±0,3	11,0±0,3	11,1±0,3	11,0±0,2	10,5±0,2	10,5±0,2	9,5±0,2	15,0±0,3	10,9±0,2	10,5±0,2
57	C ₄ H ₉ ⁺	11,6±0,3	11,7±0,2	11,6±0,2	11,4±0,2	9,5±0,2	11,3±0,3	10,5±0,2	12,0±0,3	11,4±0,2	11,6±0,2
69	C ₅ H ₉ ⁺										13,9±0,3
70	C ₅ H ₁₀ ⁺				11,0±0,3	10,4±0,2	10,6±0,2	9,8±0,2	10,9±0,2	10,5±0,2	
71	C ₅ H ₁₁ ⁺	12,1±0,3	11,9±0,2		11,0±0,2	10,6±0,3	10,8±0,2	9,9±0,2	10,9±0,2	10,7±0,2	
72	C ₅ H ₁₂ ⁺	10,5±0,3	10,1±0,2								
85	C ₆ H ₁₃ ⁺				10,9±0,3	11,3±0,2	11,5±0,2		11,6±0,3	10,5±0,2	10,7±0,2
86	C ₆ H ₁₄ ⁺				10,1±0,2	10,0±0,2	9,8±0,2		10,1±0,3		
100	C ₇ H ₁₆ ⁺									10,0±0,2	

Tabelle 3

Kritische Potentiale für das Auftreten von Kohlenwasserstoffen bei Paraffinen (AP des gefundenen Radikals und Ausgangssubstanz; nach *Koffel* u. *Lad*⁵⁷⁾)

Häufigkeiten der Bruchstücke gemessen. Gleichzeitig diskutierten die Verfasser ausführlich die Entstehungsmöglichkeiten derselben. 12 der beobachteten positiven Ionenarten gehen mit Sicherheit auf die Dissoziation zurück, wenn auch einige Dissoziationsformen noch nicht ganz geklärt werden konnten. Auch das Auftreten eines negativen OH-Ions konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden.

Masse	rel. Häufigkeit	Molekel	AP (eV)	Entstehungsart
46	100	HCOOH ⁺	11,0±0,1	trans? HCOOH
45	67,8	COOH ⁺	11,6±0,2	cis? HCOOH
44	9,8	CO ₂ ⁺	12,1±0,1	trans?
30	2,64	ungeklärt	12,9±0,2	cis?
29	185	HCO ⁺	14,2±0,1	HCOOH ⇌ CO ₂ ⁺ +H ₂
28	16,7	CO ⁺	18,0±1,0	CO ₂ ⁺ +2H
18	28,4	H ₂ O ⁺	14,1±0,3	ungeklärt
17	8,3	OH ⁺	12,8±0,2	trans?
16	3,5	O ⁺	13,2±0,3	cis?
14	0,22	CH ₂ ⁺	14,6±0,3	HCOOH → CO ⁺ +H ₂ O
13	3,0	CH ⁺	13,1	HCOOH → H ₂ O ⁺ +CO
12	2,3	C ⁺	19,2	ungeklärt
2	0,03	H ₂ ⁺	21,0±0,6	ungeklärt
1	0,4	H ⁺	24,7	HCOOH → CH ₂ ⁺ +2O
17	0,03	OH ⁻	25,4±0,5	ungeklärt
			23,9	ungeklärt
			29,5	ungeklärt
			16,0±0,3	HCOOH → H ₂ ⁺ +CO ₂
			19,0±0,4	ungeklärt
			15 ± 5	ungeklärt

Tabelle 4

Dissoziationsbruchstücke, sowie deren relative Häufigkeiten und Entstehungsmöglichkeiten bei der Dissoziation von HCOOH durch Elektronenstoß (nach Mariner und Bleakney⁵²))

Bei Festlegung der genauen Potentialwerte ergab sich die Schwierigkeit, welcher Punkt der gefundenen Kurve für die auftretende Ionisation als Funktion der Elektronenenergie dem AP oder IP nun wirklich entspricht. Zur Klärung wurden genaue Messungen an bekannten Gasen, wie z. B. Argon oder Krypton vorgenommen. Bild 5 zeigt eine solche Kurve für Argon nach Honig⁵⁴). Darnach ist der erste Anstieg rein exponentiell;

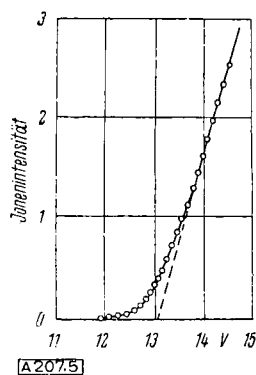


Bild 5

Typische Kurve für die Ionisierungswahrscheinlichkeit als Funktion der Elektronenenergie bei Argon (nach Honig⁵⁴))

der weitere Verlauf entspricht, nach einem kurzen Zwischenstück, einer Geraden. Die Auffassungen, welche Punkte dem AP oder IP gleichzusetzen sind, sind durchaus verschieden. Koffel und Lad wählen als kritischen Wert den Schnittpunkt der verlängerten Geraden mit der Abszisse, während bei Stevenson und Hipple⁵⁵) und in mehreren älteren Arbeiten⁴⁴) der Anfangspunkt der Kurve an der Abszisse als kritischer Wert betrachtet wird. (Vgl. auch Vought⁵⁶) und Mariner und Bleakney⁵⁷). Genauere Messungen darüber hat Honig durchgeführt, der den Einfluß des Energiebereichs der stoßenden Elektronen in Betracht zog und eine Formel für den ersten unteren Teil der Kurve für den Fall des Argons ableitet. Das kritische Potential kann schließlich – unter Zuhilfenahme des bekannten Wertes z. B. für Argon – durch eine Tangente bestimmter kritischer Neigung an die logarithmisch aufgetragene Ionisierungskurve gefunden werden.

Honig hat mit einem 180°-Massenspektrometer IP-Messungen gemacht für einige Kohlenwasserstoff-Serien (Paraffine, Olefine). Er findet dabei, daß die IP-Werte für die Serien untereinander jeweils zwanglos auf einer Kurve liegen (Bild 6). Tabelle 5 gibt die gefundenen Mittelwerte für die IP und zum Vergleich bei einigen Verbindungen die spektroskopischen Werte an.

Einen besonderen Anteil an der systematischen Ausmessung der gebräuchlichen Kohlenwasserstoffe mit Massenzahlen unter etwa 150 hat das National Bureau of Standards in Washington, das über mehrere Massenspektrometer vom 60° und 180°-Typ verfügt. In Ergänzung zu den aus Tab. 3 und 5 schon bekannten AP- und IP-Werten seien noch einige Untersuchungen von

Verbindung	Masse	IP (nach Honig) Durchschnittswert	IP	Spektroskop. Wert	Diff.
Krypton	84	14,01		14,01	—
Argon	40	15,77		15,77	0,00
Xenon	132	12,16		12,14	+0,02
Stickstoff	28	15,60	15,72 ⁵⁸	15,58	+0,02
Kohlendioxid	44	13,85		13,79	+0,06
Acetylen	26	11,43	11,28 ⁵⁵	11,40	+0,03
Benzol	78	9,43	9,86 ⁵⁰	9,24	+0,19
Methan	16	13,04	13,18 ⁴⁴		
Tetradeuteromethan	20	13,21			
Äthan	30	11,76	11,68 ⁴⁷		
Propan	44	11,21	11,22 ⁴⁷		
n-Butan	58	10,80	10,42 ⁴⁷		
n-Pentan	72	10,55			
n-Hexan	86	10,43			
n-Heptan	100	10,35			
n-Octan	114	10,24			
n-Nonan	128	10,21			
n-Decan	142	10,19			
Äthylen	28	10,62	10,88 ³⁵	10,51	+0,11
Propylen	42	9,84	9,77 ⁴⁷	9,65	+0,2
1-Butylen	56	9,76	9,66 ⁴⁷		
1-Penten	70	9,66			
1-Hexen	84	9,59			
1-Hepten	98	9,54			
1-Octen	112	9,52			
1-Decen	140	9,51			
cis-2-Butylen	56	9,31	9,41 ⁵⁸		
trans-2-Butylen	56	9,29	9,13 ⁵⁸		
trans-2-Hexen	84	9,16			
2-Octene	112	9,11			
2-Methyl-propylen	56	9,35	8,87 ⁴⁷	8,79	+0,06
3-Methyl-butylen	70	8,85			
2-Äthyl-butylen	84	9,21			
trans-3-Hexen	84	9,12			

Tabelle 5

Ionisierungspotentiale von Standardgasen, Paraffinen und Mono-Olefinen (Nach Honig⁵⁴))

Dibeler⁵⁸) über die Ionisation und Dissoziation von cis- und trans-2-Butylen hingewiesen. Die vermutlichen Dissoziationsprozesse werden eingehend diskutiert und zum Teil werden Grenzwerte für die jeweiligen Dissoziationswärmen ermittelt. Dabei ist bemerkenswert, daß manche Bruchstücke sich nicht ohne weiteres aus der Strukturformel des 2-C₄H₈ erklären lassen. In Tabelle 5a sind die AP-Werte für einige Dissoziationsprodukte angegeben. Die Werte sind auf das Ionisationspotential von Argon (15,76 eV) bezogen. Dabei fällt auch der Unterschied der IP-Werte für 1-Butylen (Tab. 5) und 2-Butylen auf.

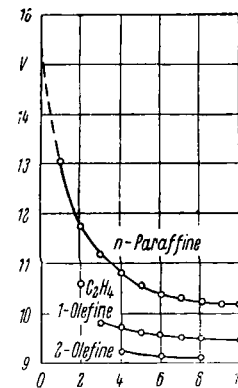


Bild 6

Ionisierungspotentiale (IP) einiger normaler Paraffine und Olefine (nach Honig⁵⁴))

Ion (X ⁺)	cis-2-Butylen	trans-2-Butylen	wahrscheinlicher Prozeß der Ionenbildung
C ₄ H ₈ ⁺	9,4±0,1	9,1±0,1	C ₄ H ₈ → C ₄ H ₈ ⁺ +e
C ₄ H ₇ ⁺	11,1±0,1	11,2±0,1	C ₄ H ₇ ⁺ +H+e
C ₃ H ₅ ⁺	11,6±0,1	11,7±0,1	C ₃ H ₅ ⁺ +CH ₃ +e
C ₃ H ₄ ⁺	12,5±0,2	12,4±0,2	C ₃ H ₄ ⁺ +CH ₃ +e
C ₃ H ₃ ⁺	13,8±0,3	14,2±0,3	C ₃ H ₃ ⁺ +CH ₃ +e (?)
C ₂ H ₅ ⁺	12,2±0,2	12,4±0,2	C ₂ H ₅ ⁺ +C ₂ H ₃ +e
C ₂ H ₄ ⁺	10,6±0,2	10,8±0,2	C ₂ H ₄ ⁺ +C ₂ H ₄ +e
C ₂ H ₃ ⁺	13,8±0,3	14,0±0,3	C ₂ H ₃ ⁺ +C ₂ H ₅ +e

Tabelle 5a

Tabelle der AP-Werte für einige Ionen im Massenspektrum von cis- und trans-2-Butylen nach Dibeler⁵⁸).

b) Untersuchungen der Radikale bei thermischer Dissoziation und der Verbrennungsprodukte von Flammen.

Hipple und Stevenson zersetzten Pb(CH₃)₄ und Pb(C₂H₅)₄ thermisch in einem durch eine Wolframspirale geheizten Ofen.

⁵⁸) V. H. Dibeler, J. Res. nat. Bur. Standards 38, 329 [1947].

⁵⁴) J. Chem. Physics 16, 105 [1948].

⁵⁶) Ebenda 71, 93 [1947].

⁵⁵) Physic. Rev. 63, 121 [1943].

⁵⁷) Ebenda 72, 807 [1947].

Dabei traten freie Methyl- und Äthyl-Radikale auf. Wie schon oben erwähnt, konnte man die freien Radikale am Auftreten eines Ionenstroms (bei der Radikalmasse) erkennen, der mit dem Ionisierungspotential einsetzte, während die bei der Dissoziation durch Elektronenstoß gebildeten Radikale erst bei den etwas höheren, den AP entsprechenden Elektronenenergien auftraten. Bild 7 zeigt Messungen von *Stevenson* und *Hipple*. Sie lieferten für CH_3^+ , CH_4^+ und C_2H_5^+ IP-Werte von $10,0 \pm 0,1$, $10,8 \pm 0,1$ und $8,6 \pm 0,1$ eV. Für die Bildung von CH_3^+ aus CH_4 wurde ein AP von $14,4 \pm 0,1$ eV gefunden. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den aus anderen Elektronenstoßuntersuchungen gefundenen AP- und IP-Werten.

*Eltenton*⁵¹⁾ hat, um Verbrennungsvorgänge mit dem Massenspektrometer zu studieren, geeignete Reaktionskammern konstruiert, die durch eine enge Öffnung direkt mit der Ionenquelle des Massenspektrometers in Verbindung stehen.

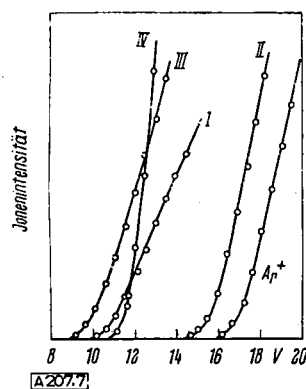


Bild 7

Ionisierungskurven (nach *Hipple* u. *Stevenson*⁵⁵⁾)

- I. IP (CH_3^+)
- II. AP (CH_3^+)
- III. IP (C_2H_5^+)
- IV. IP (C_2H_4^+)
- Ar^+ IP (Argon)

$$D = \left(\frac{4S}{\pi \cdot 12 \cdot p} \right)^{1/2} \text{ cm. Mit } p = 100 \text{ mm}$$

Es ergibt sich nach *Eltenton* für den Durchmesser D der Öffnung bei S l/sec Pumpgeschwindigkeit und p mm Druck auf der Reaktions- und von 10^{-3} mm in der Ionenquelle zu

Es bekommt man bei $S = 7$ l/sec theoretisch $D = 27 \mu$. Da ferner erwünscht ist, daß beim Durchgang durch die Öffnung möglichst wenig Zusammenstöße zwischen den Gasteilchen stattfinden, so darf, da die Zahl der Stöße ungefähr $4 L/D$ (L = Länge des Öffnungskanals) ist, $4 L/D$ höchstens 1 sein. Nimmt man L zu etwa 10μ an, dann wird D etwa 40μ und S ca. 25 l/sec für einen Reaktionsdruck von 100 mm. In der Reaktionskammer konnten Temperaturen bis zu 1000° erzeugt werden. Die Kammern waren so gebaut, daß die hohe Temperatur z. T. bis nahe an die Öffnung des Massenspektrometers heran auftrat. Die bei der Verbrennung entstehenden Gasteilchen traten dann als Molekularstrahl in die Ionenquelle des Spektrometers ein. Es war also u. U. möglich, die bei der Verbrennung entstehenden Gasteilchen unmittelbar nach ihrer Entstehung wahrzunehmen.

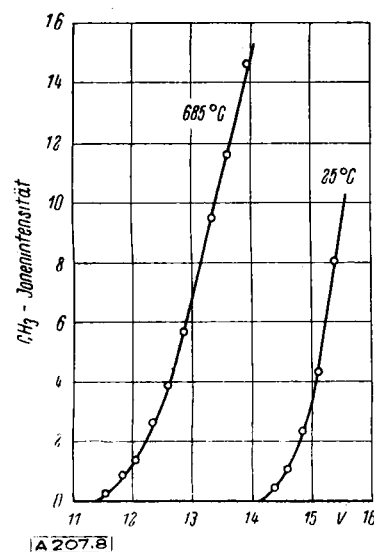
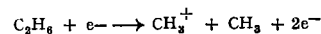


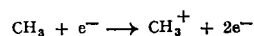
Bild 8

Auftreten von CH_3^+ aus Äthan + 0,6% $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (nach *Eltenton*⁵¹⁾)

Die Versuche wurden zunächst an C_2H_6 mit einem geringen Zusatz von $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ bei 0,2 mm Druck vorgenommen. Bei Zimmertemperatur entstehen z. B. CH_3^+ -Radikale nur durch



d. h. es tritt erst vom AP an ein Ionenstrom von CH_3^+ auf. Bei höherer Temperatur (z. B. bei 685°) tritt genügend thermische Dissoziation auf, um CH_3^+ -Radikale vorwiegend aus



entstehen zu lassen (Bild 8). Tabelle 6 gibt einige Versuchsergebnisse, einschließlich der AP- und IP-Messungen

Ion	IP (eV)	AP (eV) aus C_2H_6	AP (eV) aus C_2H_4
C_2H_6	$11,6 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,1$	
C_2H_5	$8,7 \pm 0,2$	$12,9 \pm 0,2$	
C_2H_4	$10,8 \pm 0,5$	$12,1 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,5$
C_2H_3	9,9	$15,2 \pm 0,3$	$14,1 \pm 0,1$
C_2H_2	$11,2 \pm 0,1$	$15,0 \pm 0,3$	$13,4 \pm 0,2$
C_2		$31,5 \pm 1,0$	$26,4 \pm 1,0$
C_2H	11,3	$27,0 \pm 1,0$	$19,2 \pm 1,0$
CH_4	$13,1 \pm 0,4$	—	—
CH_3	10,0	$14,2 \pm 0,3$	
CH_2	11,9	$16,9 \pm 1,0$	$19,2 \pm 0,3$
CH	11,1	$24,5 \pm 1,0$	$22,9 \pm 0,5$
C	(11,3)	$30,4 \pm 1,5$	$24,6 \pm 0,5$
H_2	15,4	$28,0 \pm 1,5$	$22,4 \pm 1,5$
H	13,5	$20,8 \pm 1,0$	$26,2 \pm 1,5$

Tabelle 6

Kritische Potentiale (AP und IP) bei der Dissoziation von Äthan und Äthylen durch Elektronenstoß oder bei thermischer Dissoziation (nach *Eltenton*⁵¹⁾)

Weiterhin wurde die thermische Dissoziation von Methan, Propan, Propylen, Butan, Butylen, O_2 , NO mit und ohne Bleitetramethyl-Zusatz und in Dimethyläther und Diazomethan untersucht. Bild 9 zeigt das Anwachsen von CH_3^+ mit der Temperatur in Methan (Reaktionsdruck 0,014 mm). Die Entstehung von Methan, Wasserstoff und Methyl bei der Zersetzung von Äthan, unter geringem Zusatz von $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ zeigt Bild 10.

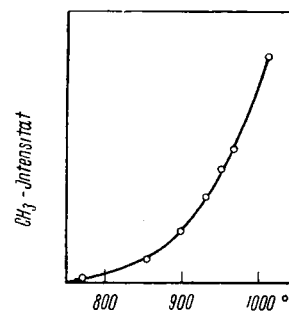


Bild 9

Anwachsen der CH_3^+ -Intensität aus Methan mit der Temperatur (nach *Eltenton*⁵¹⁾)

Schließlich zeigt Bild 11 das Auftreten von C_3H_5^+ und C_3H_4^+ aus $\text{C}_3\text{H}_8 + 0,0006\%$ $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ mit der Temperatur in einer Quarzreaktionskammer bei 0,1 mm Druck. Im Verlauf der Versuche wurden noch eine Reihe anderer Radikale, z. B. C_2H_5^+ , CH_2^+ , H^+ , CHO^+ , HCHO^+ untersucht.

Schließlich führte *Eltenton* einige erste Untersuchungen zum Studium der Zwischenprodukte bei der Verbrennung von Methan, Propan und Kohlenstoffmonoxyd bei Drucken zwischen 30 und 140 mm durch. Dabei existierten mit Sicherheit in nachweisbarer Menge HO_2 , CH_3O , CH_2O , CHO , C_2H_2 und CH_3OH wurde nur spurenweise gefunden. *Eltenton* weist in seiner recht umfangreichen Publikation auf die sich bei den Versuchen ergebenden Schwierigkeiten hin und gibt eine Fülle von aufschlußreichen, experimentellen Einzelergebnissen an.

Bild 11

Auftreten von C_3H_4^+ u. C_3H_5^+ bei der thermischen Zersetzung von $\text{C}_3\text{H}_8 + 0,0006\%$ $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (nach *Eltenton*⁵¹⁾)

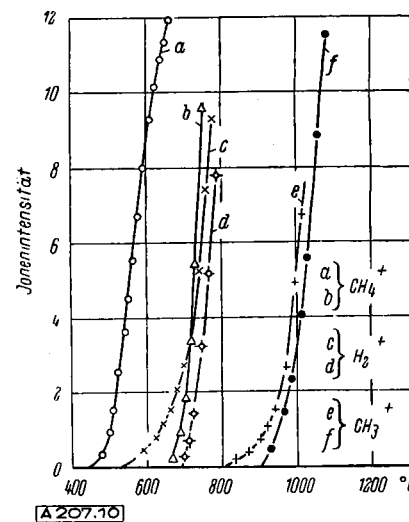
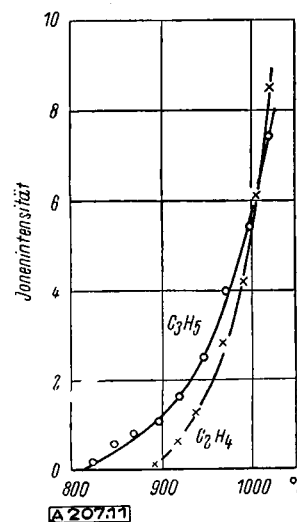


Bild 10

Bildung von CH_4^+ , H_2^+ und CH_3^+ aus $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,1\%$ $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (a, c, e) (nach *Eltenton*⁵¹⁾)



c) Analysen mit dem Massenspektrometer.

Es ist verständlich, daß einigermaßen quantitative Analysen im allgem. schwierig sind. Quantitative Aussagen werden bis jetzt nur in einzelnen Fällen gemacht werden können, z. B. beim Nachweis von Spuren eines Gases in einem Gasgemisch mit nicht zu vielen Komponenten. Besonders gut lassen sich schwere Komponenten in leichteren Gasgemischen nachweisen. Es ist aber auch versucht worden, innerhalb gewisser Genauigkeitsgrenzen mit dem Massenspektrometer quantitativ zu arbeiten. So sind z. B. ziemlich komplizierte Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit den Massenspektrometer von Hoover und Washburn⁵⁹) analysiert worden. Von Shepherd⁶⁰) ist eine sorgfältige Untersuchung von Erdgas organisiert worden, bei der die Analysen in 30 Laboratorien mittels volumetrischer chemischer Methoden und in 20 Laboratorien mit dem Massenspektrometer durchgeführt wurden. Die Messungen zeigten die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der massenspektrometrischen Methode auch bei Verwendung verschiedener Spektromertypen. Häufig handelt es sich darum, Analysen von Kohlenwasserstoffen herzustellen, die eine gewisse Strukturverwandtschaft besitzen, z. B. um Analysen mehrerer Paraffine oder mehrerer Olefine, oder auch um Analysen von isomeren Verbindungen. In diesem Fall treten oft bei der Dissoziation der verschiedenen Molekeln gleiche Bruchstücke auf, deren Intensitäten sich dann überlagern. Für den Fall, daß für jede Komponente des Gasgemischs die Dissoziationsart aus früheren Eichmessungen her bekannt ist, lassen sich dann auch bei komplizierten Mischungen noch recht genaue Analysen machen^{3,8}). Diese stellen dann häufig mehr eine mathematische als eine physikalische Aufgabe dar, indem die unbekannten Anteile der einzelnen Komponenten durch Lösung eines Systems linearer simultaner Gleichungen ermittelt werden. Zur Erleichterung dieser Aufgabe (oft liegt ein System von 8–10 Gleichungen vor) haben Berry, Wilcox, Rock und Washburn⁶¹) eine besondere Rechenmaschine konstruiert. Einige Beispiele für die Mischung von 5 Komponenten sind in Tabelle 7 angegeben.

	Manometer %	Massenspektrometer %	Differenz
Methan	19,1	19,5	0,4
Äthan	37,7	38,0	0,3
Propan	39,6	39,0	0,6
Iso-Butan	2,1	2,0	0,1
n-Butan	1,5	1,5	0
Methan	19,4	20,1	0,7
Äthan	38,0	38,1	0,1
Propan	38,4	37,4	1,0
Iso-Butan	2,4	2,6	0,2
n-Butan	1,8	1,8	0
Methan	39,2	40,1	0,9
Äthan	52,3	51,7	0,6
Propan	3,7	3,2	0,5
so-Butan	3,1	3,2	0,1
n-Butan	1,7	1,6	0,1
Methan	42,7	43,5	0,8
Äthan	0	0,4	0,4
Propan	53,6	51,3	1,3
n-Butan	1,7	1,8	0,1

Tabelle 7

Analyse von Mischungen aus 5 Kohlenwasserstoffen mit dem Massenspektrometer (nach Hoover und Washburn^{59,60})

Einfacher ist es natürlich, quantitative Feststellungen zu machen, die aber ebenfalls von großer Wichtigkeit sein können und z. T. mit anderen Methoden nur mühsam zu erzielen sind. So erhält man z. B. von isomeren Verbindungen zwar recht oft komplizierte, doch merklich verschiedene Spektren. Als Beispiel sei der Unterschied von iso- und normal-Butan nach Hipple und Stevenson²) in Bild 12 gezeigt.

Eingehende Studien über die Verschiedenheit der Massenspektren für isomere Verbindungen haben auch Bloom, Mohler, Hempel und Wise⁶⁰) unternommen, die 18 Isomere des Oktans studierten. Auch zu Einzeluntersuchungen ganz spezieller Art

⁵⁹) Proc. Calif. Nat. Gas Assoc. 16th Fall Meeting 1941.

⁶⁰) J. Res. nat. Bur. Standards 41, 129 [1948].

⁶¹) J. appl Physics 17, 262 [1946].

ist das Massenspektrometer herangezogen worden. So haben Stevenson und Mitarb.⁶²) Isotopeneffekte beim Kracken von Propan untersucht und dabei Unterschiede in der C-Bindung für ¹²C und ¹³C gefunden. Dibeler und Taylor⁶³) haben den Austausch

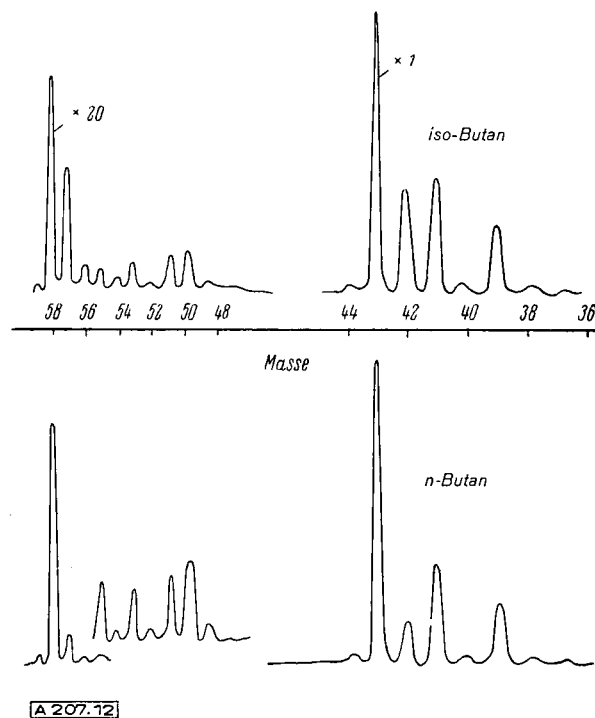


Bild 12

Teile des Massenspektrums von iso-Butan und n-Butan, 70 V Elektronenenergie (nach Stevenson und Hipple²)

von H und D bei n-Butan studiert. Mohler und Dibeler⁶⁴) analysierten die Verbindungen C₂H₂, C₂D₂ und C₂HD mit dem Massenspektrometer. Gunning und Steacie⁶⁵) haben Versuche über die Polymerisation von Propylen unter dem Einfluß von Hg-Strahlung bei niedrigen Drucken untersucht und die Analysen mit dem Massenspektrometer durchgeführt. Analysen von Mischungen flüssiger Kohlenwasserstoffe, die C₃-C₅-Paraffine und -Olefine enthielten, wurden von Dibeler und Mohler^{66,67}) und von Shepherd⁶⁸) durchgeführt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich auch die amerikanische Kautschukindustrie des Massenspektrometers bediente⁶⁹). So wurde die Zusammensetzung der Zwischenprodukte bei der Butadien-Herstellung untersucht. Der Reinheitsgrad von Butadien wurde mit der gleichen Genauigkeit wie mit den klassischen Methoden bestimmt.

Die Molekularstruktur hochpolymerer Substanzen, z. B. von synthetischem Gummi oder von geeigneten Kunststoffen wurde dadurch studiert, daß diese Stoffe im Hochvakuum thermisch zersetzt und die Zersetzungsprodukte massenspektrometrisch analysiert wurden. Hier machte sich wieder der Vorteil der geringen notwendigen Substanzen bemerkbar.

Ohne Zweifel ist die Gasanalyse mit dem Massenspektrometer noch kein endgültig ausgearbeitetes Meßverfahren. Es sind noch zahlreiche Untersuchungen und Eichmessungen (z. B. für die Ionisierungsquerschnitte, die Dissoziationsfähigkeit als Funktion der Elektronenenergie) auszuführen bis man aus einem Spektrum sofort (d. h. nach einigen einfachen Rechnungen) mit einiger Genauigkeit die Gaszusammensetzung angeben kann. Bisher sind nur ein erster Teil der hierzu notwendigen Untersuchungen durchgeführt worden. Aber gewiß hat das erfahren schon viele neue Aufschlüsse gebracht und seine Brauchbarkeit für physikalisch-chemische und technische Probleme erwiesen.

F. Bildung metastabiler Ionen durch Elektronenstoß

Beim genauen Studium der Massenspektren von Kohlenwasserstoffen, z. B. von n-Butan, waren mehrere breite Linien aufgetreten, die nicht-ganzzahligen Massen zu entsprechen schienen.

⁶²) J. Chem. Physics 16, 993 [1948].

⁶³) Ebenda 16, 1008 [1948].

⁶⁴) Physic. Rev. 72, 158 [1947].

⁶⁵) J. chem. Physics 16, 926 [1948].

⁶⁶) V. H. Dibeler, u. F. L. Mohler, J. Res. nat. Bur. Standards 39, 149 [1947].

⁶⁷) V. H. Dibeler, ebenda 38, 329 [1947].

⁶⁸) Ebenda 38, 491 [1947]; Anal. Chemistry 19, 635 [1947].

⁶⁹) J. Franklin Instrum. Febr. 1946, 143.

Hipple und Condon⁷⁰⁾ haben dabei zuerst darauf hingewiesen, daß die Ursache dieser Erscheinung im Auftreten metastabiler Ionen zu suchen sei, die erst auf ihrem Wege von der Ionenquelle zum Analysatormagneten dissoziieren. Und zwar schien es so zu sein, daß die Ionen größenordnungsmäßig während einer Zeit von etwa 10^{-6} sec stabil sind; diese Zeit genügt, um sie aus der Ionenquelle herauszuziehen, ist aber zu klein, als daß die Ionen noch metastabil (also nicht dissoziiert) in den Analysator gelangen können.

Angenommen (nach Hipple, Fox und Condon⁷¹⁾, das Potential am Entstehungsort der metastabilen Molekeln (in der Ionenquelle) sei 0, die Masse sei m_0 . Eine Molekel soll ihre Masse beibehalten bis zu einer Zeit, in der die Molekel den Ort mit dem Potential V_1 erreicht hat. Wenn sie hier dissoziiert, wobei ein geringer Betrag innerer Energie frei wird, der aber klein sein wird gegen die Beschleunigungsenergie eV_1 , so entsteht z. B. ein Ion mit der Masse m und ein neutraler Bruchteil der Masse $m_0 - m$. Das neue Ion wird nun im wesentlichen weiter beschleunigt bis zur vollen Energie eV des beschleunigenden Feldes. Seine kinetische Energie unmittelbar nach der Dissoziation ist nun $(m/m_0)eV_1$, der andere Teil der gesamten Energie m_0eV_1 bleibt bei dem neutralen Bruchstück. Die Endenergie des neuen Ions wird dann schließlich

$$(8) \quad T = (m/m_0)eV_1 + e(V - V_1)$$

Im Analysator bewegt sich dieses Ion dann gemäß $r = \frac{C}{e \cdot H} \cdot (2mT)^{1/2}$. Das Ion wird dann am Auffänger erscheinen bei einer solchen Kombination von V und H , die einer Masse m^* entspricht, wobei

$$(9) \quad m^* = \frac{m^2 \cdot V_1}{m_0 \cdot V} + m(1 - R_1/V) \text{ ist.}$$

Tritt die Dissoziation ein, bevor das Ion beschleunigt wird, dann ist $m^* = m$. Tritt sie erst nach erfolgter voller Beschleunigung ein, so wird

$$(10) \quad m^* = m^2/m_0.$$

Natürlich genügt die Bestimmung von m^* allein nicht, um m_0 und m und damit den Zerfallsvorgang zu bestimmen. Dies könnte erst durch Messung der kinetischen Energie der Ionen geschehen.

Zunächst entstand der Einwand, daß auch früher schon Dissoziationen im Massenspektrograph^{71a)} und Massenspektrometer beobachtet worden sind, z. B. bei H_2 und N_2 (Smyth⁷²⁾), die zu nicht ganzzahligen Massen Anlaß gaben. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß diese Dissoziationen durch Molekelstoß während des Durchgangs durch den Spektrographen aufgetreten waren. Und zwar nahm die Intensität dieser Dissoziationen mit dem Druck im Spektrographen stark zu. Hipple, Fox und Condon konnten zeigen, daß die Intensitäten der nichtganzzahligen Massen und auch der Ausgangsmassen genau proportional zum Druck des Ausgangsgases (z. B. Butan) im Vorratsgefäß anstieg. Sie schlossen, daß es sich bei den von ihnen beobachteten Dissoziationen nicht um solche durch Molekelstoß, sondern um spontane Vorgänge handelte. Bei Butan wurden nicht-ganzzahlige Massen gefunden bei $m^* = 31,9$, was einem Prozeß $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + CH_3$ und bei $m^* = 30,4$, was einem Prozeß $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_8^+ + CH_2$ entspricht.

Zur Bestätigung führten Hipple und Condon Messungen an ein und demselben Spektrum (z. B. n-Butan) durch einmal in der üblichen Anordnung mit geerdetem Analysator und geerdetem Auffängerteil, zum andern mit geerdeter Ionenquelle und geerdetem Auffängerteil, aber dem Analysator auf dem Potential der Beschleunigungsspannung. Da die Ionen nun vom Analysator zum Auffänger wieder der Beschleunigungsspannung entgegenlaufen mußten, wurden nur solche registriert, die praktisch die gleiche Energie vor und hinter dem Analysator besaßen. Bild 13 zeigt die so erhaltenen Massenspektren. Man erkennt deutlich, daß für den Fall der geerdeten Ionenquelle

1. der breite Untergrund bei den Massen 38–44 verschwunden war,
2. die Zacke bei der Masse 39 und der breite Höcker bei der Masse 30,5 beseitigt waren (die bei der Masse 32 auftretende Zacke entstammte dem O_2 einer kleinen Undichte).

Die nicht registrierten Ionen müssen irgendwie Energie auf ihrem Wege durch das Spektrometer verloren haben.

Hipple, Fox und Condon haben diese Versuche noch weiter verfeinert. Da die Bruchstücke der metastabilen Molekeln infolge der Dissoziation weniger Energie erhalten, als der vollen Beschleunigungsspannung entsprechen würde, können sie dann,

wenn die Ionenquelle und der Auffänger geerdet sind, also beide etwa auf gleichem Potential sind, nicht mehr gegen das Feld vom Analysator zum Auffänger anlaufen. Nun wurde das absolute

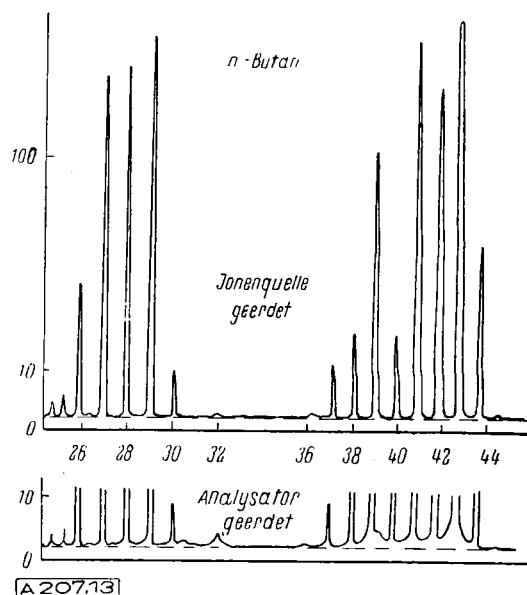


Bild 13

Unterschied in Spektren von n-Butan bei geerdeter Ionenquelle oder geerdetem Analysator (nach Hipple, Fox u. Condon⁷¹⁾)

Potential der Ionenquelle allmählich erhöht, bei konstanter Beschleunigungsspannung, wodurch das Gegenfeld zum geerdeten Auffänger hin entsprechend verringert wurde. Bei jeweils einer bestimmten Potentialhöhe der Ionenquelle traten nun die nicht-ganzzahligen Massen auf. Dieses Potential gab dann direkt den Energieverlust bei der Dissoziation an. Bild 14 zeigt eine solche

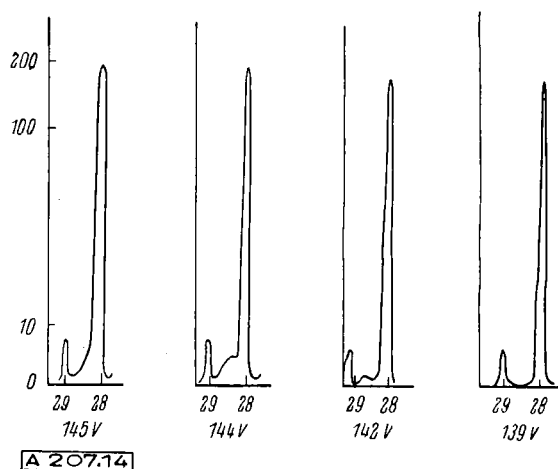


Bild 14

Energiefilter am Massenspektrum von 1,3-Butadien im Bereich der Masse 28 nach Hipple, Fox u. Condon⁷¹⁾)

allmähliche Änderung der Gegenspannung bei 1,3-Butadien im Bereich der Masse 28. Die Ausgangsmasse ist 54 und die Zacke bei 28,2 kann dem Zerfall $54^+ \rightarrow 39^+ + 15$ zugeschrieben werden, obwohl dies aus der Struktur des Butadiens gar nicht ersichtlich ist. 54 und 39 sind tatsächlich die stärksten Linien im Spektrum. Hier ist $39^2/54 = 28,2$. Bei einer Beschleunigungsspannung von 516 Volt ist der Energieverlust dann $15/54 \cdot 516 = 143$ Volt (vgl. Bild 14).

Um ein sauberes und möglichst klares Spektrum einer Analyse zu bekommen, ist es erwünscht, die nicht-ganzzahligen Massen, d. h. die metastabilen Molekeln zu eliminieren. Aus diesem Grunde diskutierten Fox und Hipple⁷³⁾ die Vorteile und Schwierigkeiten, die sich beim Betrieb des Spektrometers in der geänderten Anordnung (Ionenquelle und Auffänger geerdet, Analysator auf Beschleunigungspotential) ergeben. Da nun die Beschleunigung (als Bremsspannung wirkend) auch am Auffänger liegt, treten leicht Kriechströme und durch Sekundärelektronen verursachte Ströme auf, die sich im Vergleich zu den schwachen Ionenströmen störend bemerkbar machen können. Fox und Hipple gaben daher eine besonders günstige Form des Auffängers an.

⁷³⁾ Rev. sci. Instruments 19, 462 [1948].

⁷⁰⁾ Physic. Rev. 68, 54 [1945].

⁷¹⁾ Ebenda 69, 347 [1946].

^{71a)} J. Matlack u. H. Lichtblau, Physik. Z. 39, 16 [1940].

⁷²⁾ Physic. Rev. 25, 452 [1925]; Proc. Roy. Soc. A 104, 121 [1923]; Rev. Mod. Physic. 3, 373 [1931].

Schließlich war es *Hipple*⁷⁴⁾ auch möglich, die mittlere Lebensdauer der Ionen experimentell zu bestimmen. Es war beobachtet worden, daß sich die Höhe der Zacke der nicht-ganzzahligen Massen im Spektrum mit der Spannung stark änderte, mit der die Ionen aus dem Ionisierungsbereich der Ionenquelle herausgezogen wurden. Bei größerer Ziehspannung können die Ionen sich nur kürzere Zeit in dem Ionisierungsraum aufhalten, der Zerfall der metastabilen Ionen wird sich dann häufiger in dem Raum zwischen Ionenquelle und Analysator abspielen. Ist $n(U)$ die Zahl der in diesen Raum eintretenden metastabilen Ionen, n_0 die Zahl der ursprünglich gebildeten metastabilen Ionen, λ die Zerfallskonstante und $t(U)$ die Verweilzeit in der Ionenquelle, dann ist: (11)

$$n(U) = n_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t(U)}$$

dabei ist U die Ziehspannung. Es wurde nun die Änderung der Intensität der metastabilen Ionen, relativ zur dabei auch entstehenden Änderung der Intensität der stabilen Ionen für verschiedene U gemessen. Dabei ergab sich z. B. für die Intensität der diffusen Zacke bei $m^* = 31,9$ von n-Butan die zeitliche Abfallkurve des Bildes 15. Hieraus konnte eine Halbwertszeit von ca.

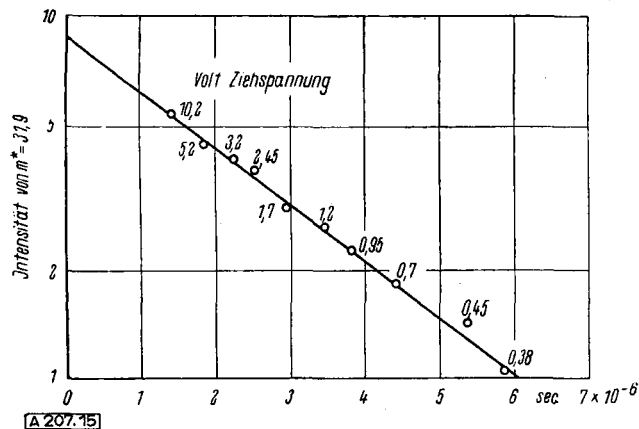


Bild 15
Zerfallskurve für $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + [CH_3]$ (nach *Hipple*⁷⁵⁾)

⁷⁴⁾ Physic. Rev. 71, 594 [1947].

⁷⁵⁾ J. A. *Hipple*, J. Physic Colloid Chem. 52, 456 [1948].

$1,6 \cdot 10^{-6}$ sec ermittelt werden. Bild 16 zeigt die Kurve für die Masse ca. 30,4 von n-Butan. Die Halbwertszeit ist hier etwa $1,7 \cdot 10^{-6}$ sec.

Schließlich konnte noch mit Gleichung (11) abgeschätzt werden, welcher Anteil an Ionen über einen metastabilen Zustand in der angegebenen Weise dissoziiert. Es ergab sich, daß z. B. beim n-Butan 5% aller Ionen metastabil gemäß Bild 15 und 3–4% gemäß Bild 16 zerfallen.

Leider ist diese Meßmethode nur anwendbar für den Fall der Halbwertszeiten von der Größenordnung von Mikrosekunden. Möglicherweise existieren aber auch außerhalb dieses Bereichs noch weitere metastabile Zustände.

Die ersten Versuche⁷¹⁾ über die metastabilen Dissoziationen wurden an n-Butan, Propan, Äthan, 1,3-Butadien, iso-Butan, Butylen, n-Pentan, iso-Pentan, Penten und Methylcyclopentan durchgeführt. *Dibeler, Wise und Mohler*⁷⁶⁾ berichteten über metastabile Übergänge beim Monochlorpropylen, wobei das Cl-Atom abgespalten wird. Es treten in den Massenspektren nicht-ganzzahlige Massen m^* bei 22,1 und 21,6 auf, deren Intensitätsverhältnis von 3:1 recht gut mit dem Isotopenhäufigkeitsverhältnis von $Cl^{35}:Cl^{37}$ übereinstimmt. Inzwischen sind offenbar zahlreiche weitere Untersuchungen durchgeführt worden. Nach einem Katalog des Amerikanischen Petroleum-Instituts über massenspektrometrische Daten sind bereits 362 metastabile Übergänge identifiziert worden⁷⁷⁾. Dabei ist der Verlust der Masse 2 der häufigste Übergang, weniger häufig sind Verlust der Masse 15 (CH_3), 29 (C_2H_5), 30 (C_2H_6).

Eingeg. am 18. Januar 1949

[A 207].

⁷⁶⁾ Physic. Rev. 71, 381 [1947].

⁷⁷⁾ Nach E. G. *Bloom*, F. L. *Mohler*, J. H. *Lengel* u. C. E. *Wise*, ebenda 74, 1222 [1948].

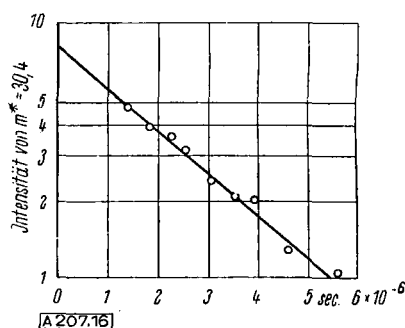


Bild 16
Zerfallskurve von $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + [CH_3]$ (nach *Hipple*⁷⁴⁾)

Chemischer Charakter und katalytisches Verhalten von Aktivkohle

Von Dr. G. BRINKMANN, Leverkusen, Anorganische Abteilung¹⁾.

Bei einigen technischen Anwendungen von Aktivkohle ist neben der Kapillarstruktur der chemische Charakter der Oberfläche von Bedeutung, besonders dann, wenn die Aktivkohle als Katalysator wirkt. Der chemische Charakter kann durch Messungen der Sorption starker Säuren bzw. Basen bestimmt werden, er kommt in der Größe der katalytischen Aktivität der Aktivkohle bei der Zersetzung von H_2O_2 zum Ausdruck, als deren Maß die Halbwertszeit der unter bestimmten Bedingungen ablaufenden Zersetzungsreaktion dienen kann.

Die Adsorption der Aktivkohle und ihre vielseitige technische Ausnutzung sind bekannt. Hierbei spielen im wesentlichen physikalische Kräfte eine Rolle. Im Zusammenhang damit hat man hauptsächlich den Bau der Oberfläche von Aktivkohle, ihre Kapillarstruktur, studiert, ihr chemisches Verhalten aber meist nicht beachtet. Aktivkohle zeigt aber eine Reihe von Eigenschaften, bei denen der chemische Charakter ihrer Oberfläche wesentlich ist. Dahin gehören das Sorptionsvermögen für Elektrolyte, das Verhalten gegenüber Wasser, die elektromotorische Wirksamkeit als positive Elektrode in galvanischen Elementen, das Verhalten als Katalysator in manchen Fällen. Bei den entsprechenden Vorgängen kann die Kapillarstruktur insofern von Bedeutung sein, als dadurch, über Diffusionswirkungen, der Reaktionsverlauf vielfach erheblich beeinflusst wird.

Die Sorption von starken Säuren

Aktivkohle ist auch bei Abwesenheit anorganischer Verbindungen nicht neutral, sondern zeigt meist basisches Verhalten, kann aber auch sauer reagieren. Es wird dies auf Oberflächenverbindungen mit basischer oder saurer Eigenschaft zurückgeführt. Die Existenz dieser Oberflächenverbindungen ist haupt-

sächlich durch die Arbeiten von *Schilow* (1930) nachgewiesen worden. Seine Beweisführung gründet sich auf das Studium von Adsorptionserscheinungen in Elektrolytlösungen.

Die Sorption starker anorganischer Säuren durch Aktivkohle beruht auf einer Reaktion von basischen Gruppen der Oberfläche mit den Wasserstoffionen der Säure unter Neutralisation. Die Anionen der Säure werden an den positiven Gitterstellen angelagert, an denen die basischen Gruppen ihren Sitz hatten. Die Auffassung der Sorption als Ionenaustauschreaktion wurde durch die Arbeiten von *L. Lepin* und *G. Strachowa*²⁾ gestützt, die unter anderem zeigen konnten, daß die Isotherme der Sorption einer starken Säure nicht die Form einer *Freundlich*schen Isothermen hat, wie man sie bei der Adsorption von Dämpfen findet, sondern von einer bestimmten geringen Konzentration ab einen linearen Verlauf aufweist. (Bei schwachen organischen Säuren, z. B. Essigsäure, tritt eine derartige Form der Adsorptionskurve nicht auf).

Die Ergebnisse von *Lepin* und *Strachowa*, die an aschefreien Zuckerkohlen gewonnen waren, konnten in eigenen, unabhängigen Untersuchungen auch an Industriekohlen verschiedenen Typs

¹⁾ Experimentell bearbeitet 1939–1940.

²⁾ Z. physikal. Chem. A 173, 129 [1935], 176, 303 [1936]; Acta Physicochim. USSR, X, 175–188 [1939].