

Massenspektrometrische Bestimmung von Appearance-Potentialen von Molekeln

Von Prof. Dr. H. NEUERT, Hamburg

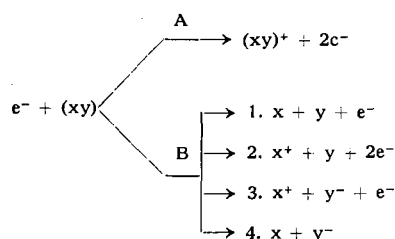
Physikalisches Staatsinstitut

Ein weites Anwendungsgebiet der Massenspektrometrie ist die Untersuchung von Vorgängen der Dissoziation von Molekeln bei Elektronenstoß. Dabei werden speziell solche Dissoziationsvorgänge erfaßt, bei denen geladene Dissoziationsbruchstücke auftreten. Die verschiedenen Möglichkeiten der Entstehung positiver und negativer Ionen bei der Dissoziation einfacher Molekeln durch Elektronenstoß werden gezeigt und die Vorgänge hinsichtlich ihrer Energiebilanz näher betrachtet. Besonders aufschlußreich ist die Bestimmung gerade jener Energie der die Dissoziation verursachenden Elektronen, bei der eine Ionensorte zum ersten Male im Massenspektrometer auftritt (Appearance Potential). Zur genauen Bestimmung dieser Potentiale sind mehrere Verfahren üblich, die besprochen und verglichen und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und Genauigkeit diskutiert werden.

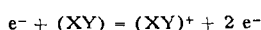
Die bei Elektronenstoß möglichen Vorgänge

Das Massenspektrometer, ursprünglich ein Instrument zum Nachweis von Isotopen, hat seine Hauptanwendungsgebiete in der Chemie gefunden. Ein wichtiges Aufgabengebiet ist dabei die Bestimmung der kritischen Potentiale von Molekeln, also der Ionisations- und insbesondere der Appearance-Potentiale. Wie aus dem folgenden hervorgeht, liefern die Appearance-Potentiale in günstigen Fällen eindeutige Kenntnisse über die Dissoziationsenergien der betrachteten Prozesse. Dabei können auch solche Dissoziationsvorgänge erfaßt werden, bei denen eines oder mehrere der Dissoziationsprodukte nur recht kurzlebig sind und deswegen mit chemischen Mitteln oder auch auf spektrometrischem Wege nur schwer wahrgenommen werden können. Bei Elektronenstoß treten auch Dissoziationsvorgänge auf, die z. B. infolge großer benötigter Dissoziationsenergien normalerweise nicht in Erscheinung treten. Die Appearance-Potentiale solcher Prozesse erweitern die Kenntnisse über die Bindungen innerhalb der Molekeln. Andererseits kann die Messung des Appearance-Potentials in Zweifelsfällen Aufschluß darüber geben, bei welchem Prozeß ein im Massenspektrometer gerade erfaßtes Radikal-Ion entstanden sein kann.

Die der Massenspektrometrie zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge sind bekannt^{1, 2)}. Hier ist speziell von Interesse, welche Vorgänge sich in der Ionenquelle abspielen. Das durch die Ionenquelle durchströmende Gas, das der Einfachheit der Darstellung halber zweiatomig sein soll, wird mit Elektronen wählbarer Energie beschossen. Dabei können folgende Prozesse auftreten (s. Schema):



A. Die Molekel (XY) wird als Ganzes ionisiert. Dabei entstehen positive Ionen und ein zusätzliches Elektron.



Die stoßenden Elektronen müssen dazu mindestens die Ionisierungsenergie besitzen. Die Ionenausbeute dieses Prozesses steigt mit zunehmender Energie der Elektronen linear gemäß

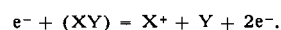
$$N_{\text{ion}}^{(E)} = \text{konst.} \cdot (E - IP) \text{ an, wenn } N_{\text{ion}}^{(E)}$$

die Zahl der Ionen für einen (konstanten) Strom von Elektronen mit der Energie E und IP die Ionisierungsenergie ist.

B. Die Molekel dissoziiert unter Einfluß des Elektronenstoßes. Dabei können verschiedene Dissoziationsvorgänge auftreten.

1.) Die Molekel dissoziiert unter Elektronenstoß in zwei ungeladene Bruchstücke. Diese Prozesse sind mit dem Massenspektrometer nicht direkt nachweisbar. Sie können damit nur wahrgenommen werden, wenn eines der Bruchstücke etwa nachträglich noch durch einen weiteren Elektronenstoß ionisiert werden kann. Diese Prozesse sollen hier nicht behandelt werden.

2.) Es entsteht ein positives und ein ungeladenes Bruchstück, ferner ein zusätzliches Elektron, gemäß



Die für das erste Auftreten eines solchen Prozesses benötigte Mindestenergie (AP = Appearance-Potential) ist dann:

$$AP_0(X) = D(XY) + IP(X).$$

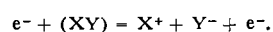
Es muß mindestens die Energie D für die Dissoziation der Molekel (XY) in die Teile X und Y und die Ionisierungsenergie des Bruchstücks X aufgebracht werden. Es kann aber auch noch zu Anregung eines der Teile X⁺ oder Y kommen; ferner können die beiden Teile mit kinetischer Energie auseinanderfliegen, so daß dann für das Appearance-Potential AP zu erwarten ist:

$$AP(X) = D(XY) + IP(X) + E_{\text{anreg}}(X^+; Y) + E_{\text{kinet}}(X^+; Y).$$

E_{anreg} bzw. E_{kinet} sind die für Anregung bzw. kinetische Bewegung benötigten Energien, AP₀ bedeutet das Appearance-Potential für den Fall, daß weder Anregung noch kinetische Energien vorhanden sind.

Der hier genannte Prozeß ist im allgemeinen von den bei Elektronenstoß zur Dissoziation (mit gleichzeitiger Bildung eines Ions) führenden Prozessen der weitaus häufigste.

3.) Bei einer Reihe von Molekelsorten kommt es bei Elektronenstoß zu einer Dissoziation in ein positiv und ein negativ geladenes Bruchstück, gemäß



¹⁾ H. Neuert, diese Ztschr. 61, 369 [1949].

²⁾ H. Ewald u. H. Hintenberger: Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1953.

Für das Appearance-Potential dieser Prozesse muß man erwarten:

$$AP = D(X,Y) + IP(X) - EA(Y) + E_{\text{anreg}}(X^+; Y^-) + E_{\text{kinet}}(X^+; Y^-),$$

dabei bedeutet $-EA(Y)$ den bei der Anlagerung des Elektrons an Y freiwerdenden Energiebetrag (Elektronenaffinität). Da der IP-Wert von X häufig aus spektroskopischen Messungen bekannt ist, kann man aus dem AP_0 dieses Prozesses die Energiedifferenz $D-EA$ finden.

4.) Bei zahlreichen Molekelsorten, bei denen es zu Prozessen nach (3) kommt, sind negative Ionen bei kleinen Elektronenenergien, und zwar in einem recht schmalen Energiebereich beobachtet worden. Diese werden einem resonanzartigen Elektroneneinfang zugeschrieben gemäß

$$e^- + (XY) = X + Y^-.$$

Auch hier können Anregungszustände sowie kinetische Energien bei den Bruchstücken auftreten, so daß für das Appearance-Potential zu erwarten ist:

$$AP = D(XY) - EA(Y) + E_{\text{anreg}}(X; Y^-) + E_{\text{anreg}}(X; Y^-).$$

Methoden zur Bestimmung der Appearance-Potentiale

Die Bestimmung der kritischen Potentiale mit dem Massenspektrometer geht so vor sich, daß man im Bereich der kritischen Potentiale die Energie der Elektronen z. B. von kleinen Energien aus schrittweise steigert und das Auftreten und Anwachsen der Intensität an Ionen verfolgt. Eine sehr sorgfältig mit einem handelsüblichen Massenspektrometer aufgenommene Kurve zur Bestimmung der Ionisierungsspannung von NH_3 zeigt Bild 1. Man sieht,

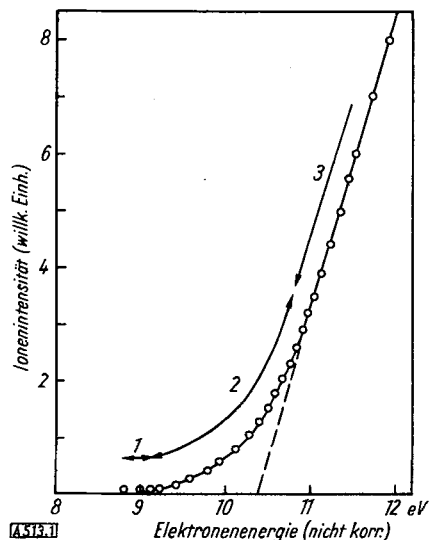


Bild 1
Ionisierungswahrscheinlichkeit bei NH_3

daß man aus der Gestalt der Kurve nicht ohne weiteres das kritische Potential, hier das Ionisierungspotential von 10,5 eV ablesen kann. Sie weist vielmehr eine zunächst langsame, dann raschere Zunahme der Ionenintensität mit der Elektronenenergie auf, die erst nach 1–2 eV nach dem Auftreten einer ersten Ionenintensität in den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Elektronenenergie und Ionenintensität übergeht. Die Form der Kurve des Bildes 1 ist charakteristisch für die Messungen von IP- oder AP-Werten mit einem üblichen Massenspektrometer. Zu ihrem näheren Verständnis soll kurz auf den Aufbau der zu solchen Messungen üblicherweise benutzten Ionenquelle eingegangen werden (Bild 2).

Die Elektronen treten aus einem Wolframdraht oder -band aus und werden durch eine zwischen diesem und dem Ionisierungskästchen liegende Spannung zu letzterem hin

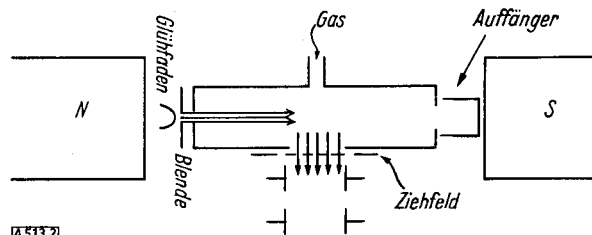


Bild 2. Ionenquelle (schematisch)

beschleunigt. Im allgemeinen wird der Elektronenstrahl noch durch eine Blende, die gegenüber dem Wolframband wenige Volt positiv ist, gesteuert. Die Elektronen treten durch eine enge Öffnung in das wenige mm flache Ionisierungskästchen ein, in dem zunächst keine elektrischen Potentialunterschiede vorhanden sind. Die durch den Elektronenstoß entstehenden Ionen werden z. B. durch ein senkrecht zum Elektronenstrahl zunächst unterhalb des Kästchens verlaufendes Ziehfeld von wenigen Volt aus dem Ionisierungsraum herausgezogen. Dasselbe leistet bei manchen Geräten eine in das Kästchen ragende Pusher-Elektrode. Dieses Ziehfeld greift durch die zum Austreten der Ionen notwendige Öffnung im Kästchen in dieses hinein. Trägt man dafür Sorge, daß dieser Durchgriff äußerst schwach ist, greift das Ziehfeld also nur die Ionen auf, die durch Diffusion in den Ziehfeldbereich gelangen, so ist die erreichte Ionenintensität recht klein. Höhere Ziehfelder und größere Durchgriffe verbessern die Ionenausbeute. Der Durchgriff des Ziehfeldes beeinflusst aber dann die Energie der Elektronen im Kästchen; er ist zudem noch im gesamten Ionisierungsraum etwas verschieden. Die Elektronenenergie wird also ziemlich unkontrollierbar geändert.

Für den Kurvenverlauf im Bereich 2 in Bild 1 ist überwiegend die durch den Durchgriff der Ziehspannung uneinheitliche Elektronenenergie verantwortlich. Sie hängt noch etwas von der gerade gewählten Geometrie der Ionenquelle ab.

Schließlich verursacht auch die *Maxwellsche* Energieverteilung der aus dem Wolframband durch Glühemission austretenden Elektronen eine Streuung der Elektronenenergien um einen Betrag von der Größe kT , der hier etwa 0,2 eV entspricht (Bereich 1 in Bild 1).

Es muß noch berücksichtigt werden, daß die Elektronenenergie infolge der Voltaspannung zwischen Wolframband und Kästchen bzw. zwischen Blende und Kästchen nicht der angelegten Spannung entspricht. Der Unterschied beträgt oft 1 bis 2 Volt. Dabei soll darauf hingewiesen werden, daß diese Voltaspannung keineswegs konstant ist, sondern sich sogar im Verlauf eines Meßtages merklich ändern kann.

Es sind mehrere Methoden üblich, um aus der Form von gemessenen Kurven der Art des Bildes 1 das kritische Potential zu bestimmen.

1.) Methode der linearen Extrapolation³⁾.

Sie geht davon aus, daß man für die Beziehung zwischen Ionenintensität und Elektronenenergie eine lineare Beziehung annehmen kann, sofern nur ein kritisches Potential vorhanden ist. Diese erwartete Gerade stellt sich meistens auch wenige Volt nach dem ersten Auftreten von Ionen ein (Bereich 3 in Bild 1). Die Methode besteht

³⁾ W. Bleakney, *Physic. Rev.* **35**, 1190 [1930]; M. B. Koffel u. R. A. Lad, *J. Chem. Physics* **16**, 420 [1948].

darin, daß diese Gerade bis zum Schnitt mit der Abszisse extrapoliert wird. Der Schnittpunkt gibt eine ausgezeichnete Elektronenenergie an, die aber noch nicht das genaue kritische Potential darstellt, da alle oben angeführten Abweichungen noch eliminiert werden müssen. Hierzu macht man Vergleichsmessungen mit einfachen Gasen (Argon oder Stickstoff), da deren Ionisierungspotential aus spektroskopischen Messungen bekannt ist. Die sich ergebende Korrektur ist also rein empirisch und hängt von den Besonderheiten des Apparates ab. Deswegen müssen bei dieser Methode, aber auch bei allen anderen, mit dem gerade benutzten Gerät immer wieder Vergleichsmessungen gemacht werden. Diese Methode ist vor allem bei älteren Messungen und bei mäßigen Empfindlichkeiten des Geräts verwendet worden, da sie bequem und übersichtlich ist. Sie hat den großen Vorteil, daß sie nicht von der Nachweismempfindlichkeit abhängig ist. Sie wird auch heute noch angewandt, z. B. wenn für eine Ionensorte mehrere AP-Werte zu erwarten sind. Auch im Falle des Vergleichs von entsprechenden AP-Werten ähnlicher Molekeln kann sie zu recht genauen Werten führen, da man annehmen darf, daß die Kurven der Art des Bildes 1 dann einander recht genau entsprechen. Dies trifft z. B. beim Vergleich der AP-Werte von Molekeln mit verschiedenen Isotopen zu⁴⁾.

2.) Methode des ersten Anstiegs.

Diese Methode ist von *Smith* bei Messungen am Methan 1935 eingeführt worden⁵⁾, aber erst in den letzten Jahren richtig zur Geltung gekommen^{6, 7)}. Sie setzt einen empfindlichen Nachweis der Ionenströme voraus. Als ausgezeichnete Elektronenenergie wird dann der Wert genommen, bei dem zum ersten Male ein deutlich merklicher Anstieg in der Ionenintensität auftritt. Es ist dabei wichtig, Messungen in sehr kleinen Schritten der Elektronenenergie machen zu können und die Ionenintensitäten in einem geeigneten Maßstab aufzutragen. Dies ist aus Bild 3 ersichtlich, in der die gleichen Meßergebnisse am N_2^+ oder

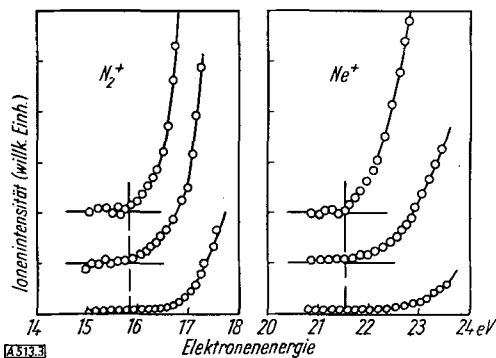


Bild 3
Appearance-Potentiale von N_2^+ und Ne^+ . Bestimmung nach der Methode des ersten Anstiegs, nach⁷⁾

am Ne^+ übereinander in Ordinatenmaßstäben aufgezeichnet sind, die nach oben hin jeweils um den Faktor 4 kleiner werden. Es kommt deutlich zum Ausdruck, daß das kritische Potential bei zu großem Maßstab nicht mehr zu erkennen ist.

3.) Halblogarithmische Auftragung mit kritischer Tangente nach *Honig*.

Von *Honig*⁸⁾ wurde nach theoretischen Betrachtungen von *Warnier* eine halbempirische Methode zur Bestim-

mung von AP-Werten angegeben, die davon ausgeht, daß im Bereich des gekrümmten Anstiegs der Kurve des Bildes 1 (Teil 2), z. B. ein quadratischer Zusammenhang von Ionenintensität und Elektronenenergie am besten dem Kurvenverlauf entspricht, während man bei noch geringeren Elektronenenergien (Teil 1) einen durch die *Maxwell*-Verteilung der Energie der emittierten Glühelctronen gegebenen exponentiellen Zusammenhang findet. Trägt man die gemessenen Ionenintensitäten logarithmisch gegen die Elektronenenergien auf, dann muß diese Kurve zunächst eine Steigung gemäß $\frac{1}{kT}$, später eine geringere Steigung aufweisen. Man legt nun an diese Kurve eine Tangente mit der von der Ionensorte ganz unabhängigen Steigung $\frac{2}{3kT}$ (siehe Bild 4), oder wenn die Kurve im Bereich 2

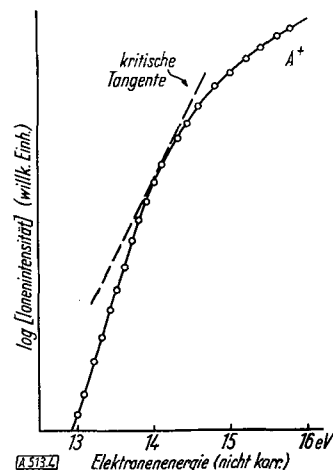


Bild 4. Methode der halblog. Auftragung mit kritischer Tangente, nach⁸⁾

eher einer Parabel n-ten Grades entspricht, der Steigung $\frac{n}{1+n} \cdot \frac{1}{kT}$ an. Diese so ausgezeichneten Punkte müssen aber auch noch durch Vergleichsmessungen mit den wirklichen kritischen Potentialen in Beziehung gebracht werden.

Diese Meßmethode hat, obwohl sie physikalisch kaum mehr als z. B. die Methode (1) begründet ist, in zahlreichen Fällen AP-, vor allem IP-Werte geliefert, die gut mit spektroskopischen Daten übereinstimmen. In manchen Fällen ergaben sich aber auch hier beträchtliche Abweichungen. In Tabelle 1 sind von *Morrison*⁹⁾ zur Beurteilung der Methoden (1) und (3) einige Meßresultate nach den beiden

Substanz	lineare extrapol. Methode mittl. Werte in eV	Meth. der halblog. Auftragung mit kritischer Tangente mittl. Werte in eV	spektroskopisch
A^+	15,77 (Standard)	15,77 (Standard)	15,77
Kr^+	$14,20 \pm 0,10$	$14,03 \pm 0,01$	14,02
Ne^+	$21,57 \pm 0,13$	$21,53 \pm 0,02$	21,58
A^{++}	$47,1 \pm 1,5$	$43,77 \pm 0,14$	43,6
Hg^+	$11,4 \pm 0,3$	$10,70 \pm 0,1$	10,43
N_2^+	$15,57 \pm 0,17$	$15,66 \pm 0,03$	15,58
CO_2^+	$13,78 \pm 0,12$	$13,88 \pm 0,03$	13,79
HCl^+	$12,53 \pm 0,09$	$12,78 \pm 0,03$	12,90
H_2O^+	$12,83 \pm 0,10$	$12,76 \pm 0,05$	12,62
CS_2^+	$10,50 \pm 0,06$	$10,13 \pm 0,02$	10,10
H_2S^+	$10,40 \pm 0,07$	$10,50 \pm 0,02$	10,48
$C_6H_6^+$	$9,60 \pm 0,23$	$9,52 \pm 0,08$	9,24
$CH_3COCH_3^+$	$9,76 \pm 0,02$	$9,92 \pm 0,01$	10,21
CH_3CHO^+	$10,26 \pm 0,05$	$10,28 \pm 0,09$	10,23
CH_3Br^+	$10,84 \pm 0,05$	$10,73 \pm 0,07$	10,54
$HCOOH^+$	$11,51 \pm 0,05$	$11,51 \pm 0,04$	11,33

Tabelle 1

Vergleich von massenspektrometrisch bestimmten Ionisierungspotentialen mit spektroskopischen Werten, nach⁹⁾

⁹⁾ J. D. Morrison, ebenda 19, 1305 [1951].

⁴⁾ H. Neuert, Z. Naturforsch. 7a, 293 [1952].

⁵⁾ L. G. Smith, Physic. Rev. 51, 263 [1937].

⁶⁾ D. Stevenson u. J. A. Hipple, ebenda 63, 121 [1942].

⁷⁾ H. D. Hagstrum, Rev. Mod. Physics 23, 185 [1951]; H. D. Hagstrum u. J. T. Tate, Physic. Rev. 59, 354 [1941].

⁸⁾ R. E. Honig, J. Chem. Physics. 16, 105 [1948].

Methoden ausgewertet und mit spektroskopischen Daten verglichen worden. Man sollte sich darüber im klaren sein, daß die Genauigkeit der Resultate nach diesen Methoden selten großen sein kann als z. B. 0,1 eV, häufig aber erheblich geringer ist.

4.) Methode der impulsbetriebenen Elektronen- und Ziehspannung.

Alle bisher besprochenen Methoden sind mehr oder weniger empirisch. Zwischen den gefundenen ausgezeichneten Elektronenenergien und den wirklichen AP-Werten bestehen Abweichungen von 1 bis wenigen eV, die erst aus Vergleichsmessungen bestimmt werden können. Die Vergleichsmessungen setzen aber bekannte Verhältnisse über den Kurvenverlauf bei dem Vergleichsgas und auch bei der zu messenden Ionensorte voraus. Vermutlich werden solche Korrekturen zu allgemein angewandt und auf Fälle übertragen, bei denen ganz verschiedene Anhebungsbedingungen herrschen.

Fox, Hickam, Kjeldas und Grove¹⁰⁾ haben neuerdings eine Methode entwickelt, bei der die aus physikalisch klar erkennbaren Gründen erforderlichen Korrekturen sich erübrigen. Der Einfluß der breiten thermischen Energieverteilung der Elektronen wird folgendermaßen ausgeschaltet. Man legt bei der Ionenquelle zwischen den Glühfaden und die Steuerblende eine geringe negative Spannung V_1 , durch die Elektronen unterhalb der thermischen Energie eV_1 zurückgedrängt werden. Nur Elektronen mit mehr als eV_1 Energie werden durch die jetzt zwischen Blende und Ionisierungskästchen liegende Spannung beschleunigt. Man nimmt zunächst die Ionenintensitätskurve für solche Elektronen als Funktion der zwischen Blende und Kästchen liegenden Spannung auf. Dann wählt man eine etwas andere Blendenspannung V_2 und nimmt die entsprechende Kurve auf. Bildet man nun die Differenz beider Kurven, dann sind die restlichen Ionenintensitäten durch Elektronen mit Energien nur zwischen eV_1 und eV_2 verursacht. Die Elektronenenergie ist bei dieser Kurve dann auf z. B. 0,2 eV homogen.

Der Einfluß des Ziehfeldes für die Ionen auf die Verteilung der Elektronenenergien wird dadurch ausgeschaltet, daß man dafür sorgt, daß die die Elektronen beschleunigende Spannung und auch das Ziehfeld nicht mehr dauernd angelegt werden. Vielmehr verwendet man für beide Fälle eine rasche Folge von Spannungsimpulsen, und zwar von Rechteck-Impulsen. Die Elektronen werden nur innerhalb der Impulse beschleunigt, ebenso werden die Ionen nur innerhalb der entsprechenden Impulse aus dem Ionisierungskästchen herausgezogen. Nun richtet man die Phase zwischen den beiden Impulsfolgen so ein, daß während der Zeiten der Elektronenankunft kein Ziehfeld anliegt und umgekehrt (schematisch in Bild 5 dargestellt).

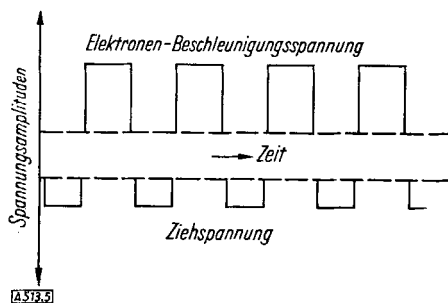


Bild 5

Impulsbetriebene Zieh- und Beschleunigungsspannung (schematisch)

¹⁰⁾ R. Fox, W. Hickam, T. Kjeldas u. D. Grove, Physics. Rev. 84, 859 [1951]; 89, 555 [1953].

Schließlich konnten die Voltaspannungen zwischen Blende und Kästchen wenigstens für kurze Zeit dadurch beseitigt werden, daß alle Teile vergoldet wurden. Bild 6 zeigt, wie die gemessenen Kurven ihre Form ändern, wenn die genannten Maßnahmen nacheinander getroffen werden.

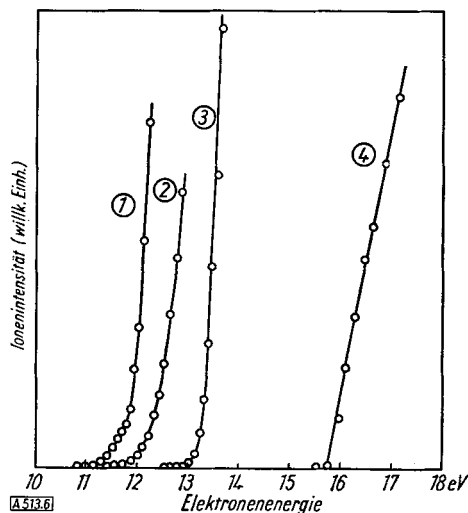


Bild 6

Ionisierungswahrscheinlichkeit für Argon, nach¹⁰⁾. 1) mit einer üblichen Anordnung; 2) wie 1), aber mit verminderter Nachweisempfindlichkeit; 3) Intensitätsdifferenz-Kurve für 2 verschiedene Elektronenenergien, mit fester Ziehspannung; 4) wie 3), aber mit impulsbetriebener Zieh- und Elektronenbeschleunigungsspannung

Als wichtigstes Ergebnis ist zu erkennen, daß wenigstens in den Fällen einfacher Ionisierung der erwartete lineare Zusammenhang zwischen Ionenintensität und Elektronenenergie wirklich besteht. Genauere Messungen ergaben, daß z. B. bei den Edelgasen (mit Ausnahme des Heliums) die Aufspaltung des Grundzustandes in zwei Zustände zu zwei verschiedenen Ionisierungspotentialen führt, deren Abstand bei Argon 0,18 eV, bei Krypton 0,66 eV beträgt (siehe Bild 7). Wegen des so geringen Abstands der beiden

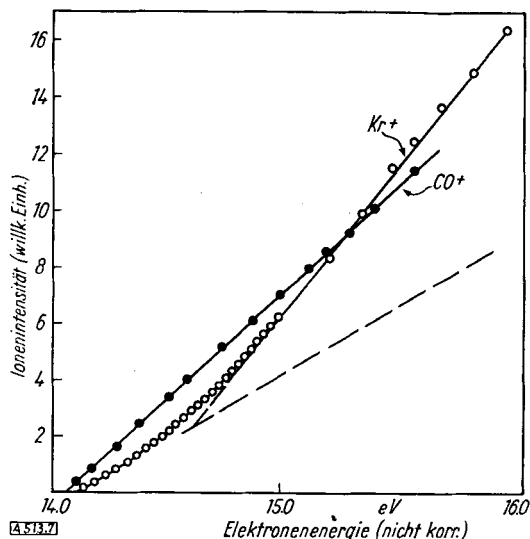


Bild 7

Relative Ionisierungshäufigkeiten für Kr und CO, nach¹⁰⁾

Werte ist die Argon-Kurve für die Vergleichsmessungen eigentlich nicht recht geeignet. Besser geeignet sind die Ionisierungskurven für N_2 oder CO.

Diese Meßmethode erfordert einen erhöhten technischen Aufwand, sie ist deswegen bei technischen Geräten bisher nicht eingeführt.

Für AP-Messungen an Molekeln ist die Methode noch nicht angewandt worden.

Appearance Potential-Messungen

Zur Bestimmung von AP-Werten sind bisher überwiegend die Methoden (1) und (3) angewandt worden. Diese Messungen sind gegenüber der Messung von Ionisierungspotentialen erheblich erschwert durch den Umstand, daß bei der Dissoziation der Molekeln den Bruchstücken auch noch kinetische Energie erteilt werden kann. Diese kinetische Energie muß gemäß obiger Energiebilanz zuvor in Form von Elektronenenergie eingebracht werden. Man wird demnach verschiedene AP-Werte erwarten, je nachdem ob ein Dissoziationsvorgang ohne oder mit kinetischer Energie der Bruchstücke abläuft.

Die kinetischen Energien, die bei Dissoziationen häufig auftreten können, sind für eine Reihe von speziell zweiatomigen Molekeln von Hagstrum gemessen worden⁷⁾. Sie betragen z. B. im Falle des CO oder NO einige eV. Eine einheitliche Gesetzmäßigkeit für das Auftreten der kinetischen Energien kann allerdings nicht angegeben werden. Man kann also nicht vorher sagen, ob die Dissoziationen am wahrscheinlichsten mit dieser oder jener kinetischen Energie ablaufen.

Hat ein Ion beim Dissoziationsprozeß etwas kinetische Energie erhalten und fällt dabei die Richtung seiner kinetischen Bewegung gerade in die Richtung der Beschleunigung von der Ionenquelle zum Analysatormagneten hin, so hat es schließlich eine Energie, die um die kinetische Energie höher ist als z. B. die Ionen mit kinetischer Energie Null, die gleichermaßen zum Analysator hin beschleunigt werden. Hat das Massenspektrometer nur eine geringe Geschwindigkeitsauflösung, so daß innerhalb einer Linie des Massenspektrums Ionen recht verschiedener kinetischer Energie erfaßt werden, dann wird man einen AP-Wert (Anfangswert für das Auftreten der Linie) feststellen, der dem Anfang der Geschwindigkeitsverteilung der Ionen, also meist dem Fall der kinetischen Energie Null entspricht. Verfügt das benutzte Massenspektrometer aber über eine hohe Geschwindigkeitsauflösung, so daß man immer nur einen Teil des Bereichs der Ionen verschiedener kinetischer Energie erfaßt, dann kann man unter Umständen den Bereich der Ionen feststellen, die mit größter Häufigkeit auftreten, und speziell deren Appearance-Potential bestimmen. AP-Messungen werden daher besonders zuverlässig und übersichtlich, wenn gleichzeitig die Möglichkeit der Bestimmung der kinetischen Energien der Ionen der betrachteten Sorte besteht, wie dies z. B. bei Hagstrum⁷⁾ aufgezeigt wurde. Die Unterschiedlichkeit in den zu erwartenden AP-Werten für Ionen

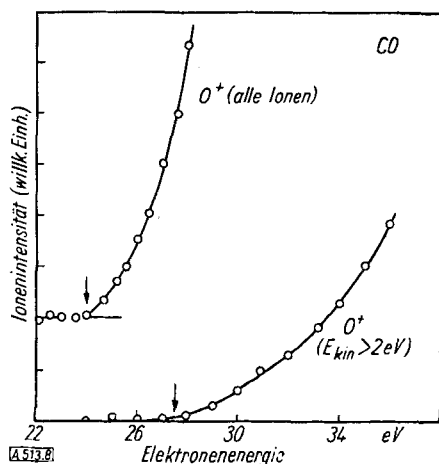


Bild 8

Appearance-Potentiale von O⁺ aus CO bei verschiedenen kinetischen Energien, nach⁷⁾

verschiedener kinetischer Energie geht anschaulich aus Bild 8 hervor. Dort sind mittels der Methode des ersten Intensitätsanstiegs O⁺-Ionen aus CO gemessen worden, und zwar einmal für den Fall geringer Geschwindigkeitsauflösung des Massenspektrometers (alle O⁺-Ionen), wobei sich ein Wert von 24 eV ergibt; zum andern für hohe Geschwindigkeitsauflösung, speziell für die O⁺-Ionen mit mehr als 2 eV kinetischer Energie, wobei sich ein Wert von etwa 27,8 eV ergibt.

Zusammenfassende Schlußbetrachtung

Es ist zur Zeit möglich, Ionisierungspotentiale mit dem Massenspektrometer bei Verwendung geeigneter Meßmethoden, vor allem der Methode (4), aber auch der Methode (1)¹¹⁾ mit guter Genauigkeit zu bestimmen und sogar gegebenenfalls das Nebeneinanderauftreten verschiedener Ionisierungspotentiale aufzuzeigen. Allerdings sind zur Festlegung der genauen Werte immer noch Vergleichsmessungen notwendig, die in erster Linie der Bestimmung der momentan herrschenden Voltaspannung zwischen Elektronenblende und Ionisierungskästchen dienen. Es läßt sich weder ein konstanter fester Wert für diese angeben, noch läßt sie sich, außer vielleicht für kurze Meßzeiten, ganz ausschalten.

Der Messung von Appearance-Potentialen stellen sich aber aus rein physikalischen Gründen zusätzliche Schwierigkeiten entgegen. Diese sind erstens darin zu suchen, daß

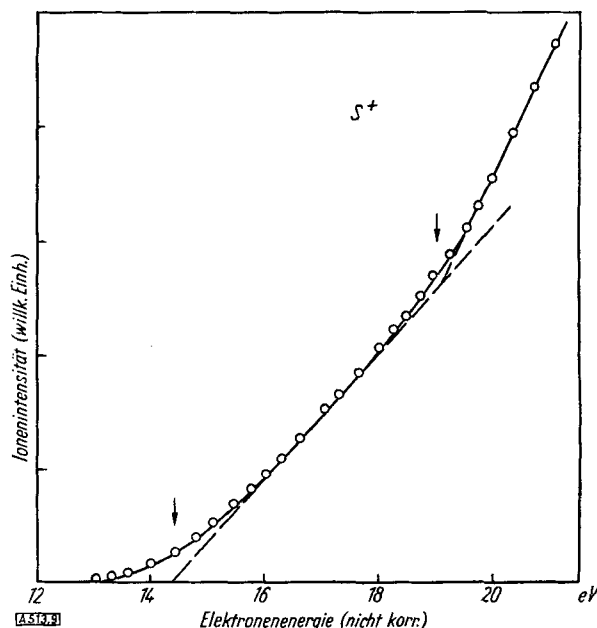


Bild 9

Appearance-Potentiale von S⁺ aus H₂S, nach¹²⁾

die Bruchstücke bei der Dissoziation noch mit kinetischer Energie auftreten. Es besteht allerdings die Möglichkeit, diese zusätzlich zu messen. Eine zweite Schwierigkeit besteht darin, daß nicht bekannt ist, ob man in allen Fällen mit einem linearen Zusammenhang zwischen der Intensität einer Ionensorte aus Dissoziation und der Elektronenenergie rechnen kann. Ferner ist bei den Bruchstücken in vielen Fällen nichts über eine etwaige Multiplizität der Grundzustände der Bruchstücke bekannt. Alle diese Faktoren haben zur Folge, daß man in vielen Fällen bei Verwendung üblicher Spektrometer für den Anstieg der Ionenintensität (entsprechend Bild 1) recht breite Kurven bekommt, aus denen sich günstigenfalls der AP-Wert des

¹¹⁾ W. C. Price u. T. M. Sudgen, Trans. Faraday Soc. 44, 104 [1948].

¹²⁾ H. Neuert u. H. Clasen, Z. Naturforsch. 7a, 410 [1952].

einfachsten Falles, d. h. bei der kinetischen Energie Null und für den untersten Grundzustand des betrachteten Bruchstücks ermitteln läßt.

Schließlich kommt bei AP-Messungen an mehratomigen Molekeln häufig hinzu, daß eine gewisse Ionensorte bei zwei oder mehreren ganz verschiedenen Dissoziationsprozessen entstehen kann. Nicht immer liegen die AP-Werte dieser Ionensorte bei den verschiedenen Dissoziations-

prozessen so weit auseinander, daß sie in der Kurve für den Ionenintensitätsanstieg auch deutlich zu trennen sind. Ein günstiger Fall ist in Bild 9 dargestellt. Bei der Dissoziation von H_2S entsteht S^+ sowohl bei der Dissoziation zu $\text{S}^+ + \text{H}_2$ als auch zu $\text{S}^+ + 2 \text{H}^{13}$. Der letztere Prozeß hat vermutlich einen erheblich höher liegenden AP-Wert. Die Trennung der AP-Werte der beiden Prozesse ist hier gut möglich.

Eingeg. am 1. Juni 1953 [A 513]

Methode zur quantitativen Photometrie im kurzwelligen UV und Anwendung zur Analyse von Nucleotiden und Nucleosiden

Von Dr. KURT WALLENFELS und WALTER CHRISTIAN

Aus dem biochemischen Laboratorium Tutzing der C. F. Boehringer & Soehne GmbH, Mannheim-Waldhof

Für Messungen im kurzwelligen UV ($\lambda \sim 260 \text{ m}\mu$) kann bei Verwendung einer Quecksilberniederdrucklampe mit Hilfe eines Schott-Filters und eines Strahlungsfängers, der aus einer Leuchtstoffschicht besteht, die Wellenlänge $253,7 \text{ m}\mu$ isoliert werden, so daß quantitative Messungen in diesem Bereich durchgeführt werden können.

Für die Arbeiten mit Nucleinsäuren, Nucleotiden, Nucleosiden, Purinen und Pyrimidinen ist die spezifische Eigenschaft dieser Verbindungen, ein ausgeprägtes Maximum der Lichtabsorption bei etwa $260 \text{ m}\mu$ zu besitzen, von ganz besonderer Bedeutung. Der Messung der Extinktion dieser Bande ist wegen der Schnelligkeit und Einfachheit für die quantitative Bestimmung der genannten Verbindungen stets der Vorzug zu geben, wenn sie prinzipiell möglich ist. Während man im langwelligen UV und im sichtbaren Bereich des Spektrums durch Kombination von geeigneten Spektrallampen mit Filtern eine Reihe definierter Linien isolieren und für die quantitative Photometrie benutzen kann, gab es bisher für das kurzwellige häufig benötigte UV ($\lambda \sim 260 \text{ m}\mu$) keine solche einfache Möglichkeit. Für das quantitative Arbeiten in diesem Bereich war daher ein kostspieliger Monochromator erforderlich. Wir möchten über eine Methode berichten, mit der es mit einfachen Mitteln gelingt, im kurzwelligen UV zu photometrieren, und einige Anwendungsbeispiele der Methode geben.

Prinzip der Methode

Es wurde eine Quecksilber-Niederdrucklampe als Lichtquelle, welche die Linie $253,7 \text{ m}\mu$ in möglichst hoher Intensität emittiert, und ein für diese Wellenlänge möglichst spezifischer Strahlungsfänger verwendet. Als Lichtquelle eignet sich z. B. eine Röhre, wie sie für die Raumentkeimung vertrieben wird. Bild 1 zeigt die Intensitäten der verschiedenen Linien, welche von der Entkeimungslampe¹⁾ emittiert werden. Wir benutzen eine Mineral-Light-Lampe der U.V.Prod.Inc.South Pasadena

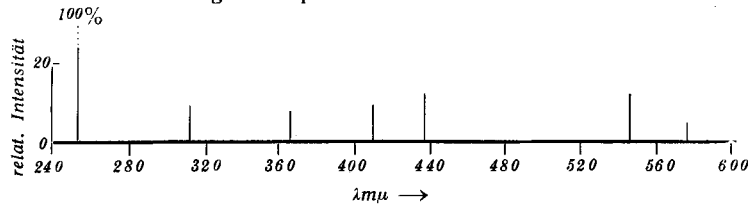


Bild 1
Spektrale Verteilung der Entkeimungslampe

¹⁾ Philips TUV 15 W. Die Wirksamkeit der Entkeimungslampe beruht ja auf einer möglichst intensiven Strahlung im Bereich der maximalen Absorption der Nucleinsäuren.

(California). Ein Schott-Filter UG 5 schaltet aus dem Licht dieser Lampe das langwellige UV und sichtbare Licht weitgehend aus. An störenden Wellenlängen sind dann noch die Linien 303, 313 und 334 $\text{m}\mu$ enthalten. Die Ausschaltung dieser Linien gelingt vollständig durch eine mit einer Leuchtstoffschicht überzogene Glasplatte, wobei der Leuchtstoff so gewählt wurde, daß er durch die Linie $253,7 \text{ m}\mu$ sehr stark, durch die Linien 303, 313 und 334 aber nicht in nennenswertem Umfang angeregt wird. Bild 2 zeigt das Absorptions-(Anregungs-)Spektrum eines $\text{Zn}(\text{SiO}_4)_2$ -Leuchtstoffes mit MnO_2 -Zusatz²⁾. Die Absorption

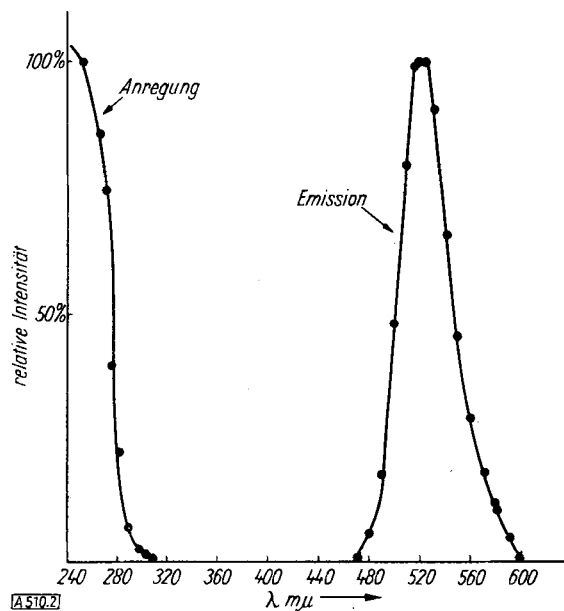


Bild 2
Absorptions- und Emissionsspektrum des Leuchtstoffes

beträgt bei $300 \text{ m}\mu$ nur noch etwa 1 % derjenigen bei $260 \text{ m}\mu$. In der Leuchtstoffschicht wird nun das kurzwellige UV in sichtbares Licht umgewandelt. Das Emissionsspektrum des Leuchtstoffes ist ebenfalls in Bild 2 dargestellt. Das vom Leuchtstoff emittierte Licht passiert

²⁾ Dr. Klasens, Eindhoven, danken wir für seine Unterstützung.