

„Kaltverweil-Prozesses“^{109a)}, verständlich erscheinen: Bei diesem Verfahren wird das Textilgut mit einer kalten, alkalischen Lösung des Farbstoffes foulardiert und während rund 24 Stunden bei Raumtemperatur aufgerollt stehen gelassen. Durch langsames Drehen wird verhindert, daß sich die Farbstofflösung ungleichmäßig auf das Stückgut verteilt. Ein Vorteil des Kaltverweilverfahrens besteht darin, daß ein größerer Anteil des Farbstoffes an die Cellulose fixiert wird.

Wie ist dieses Resultat zu erklären? Die alkalische Reaktion der Farbstofflösung begünstigt an sich eine vorzeitige Hydrolyse, wegen der relativ tiefen Temperatur ist die Zersetzungsgeschwindigkeit jedoch nicht so hoch, um wesentliche Verluste zu verursachen. Die bei 20 °C selbstverständlich ebenfalls erniedrigte Geschwindigkeit der Fixierungsreaktion wird durch die lange Verweilzeit kompensiert. Entscheidend für die hohe Fixierungsausbeute ist aber die Tatsache, daß hier — wie bei allen bis heute bekannten Färbevorgängen — das Adsorptionsgleichgewicht der ersten Stufe des Färbevorganges durch die tiefe Temperatur auf die Seite der Faser verschoben wird: Nach einem alten Lehrsatz bewirkt die Verschiebung eines vorgelagerten Gleichgewichts in Richtung des Zwischenproduktes eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

^{109a)} P. Ulrich, SVF-Fachorgan 15, 570 [1960].

Es ist bezweifelt worden¹¹⁰⁾, ob sich dieser Mechanismus auf Reaktivfarbstoffe mit andersartigen Gruppierungen übertragen ließe, insbesondere auf solche, bei denen keine Atome oder Gruppen des Farbstoffes während der Fixierung freigesetzt werden. Wie an anderer Stelle¹⁰⁹⁾ erläutert, läßt sich auch der Färbemechanismus solcher Reaktivfarbstoffe, bei denen es sich um Cellulose-Addition handelt (Vinylsulfone, Acrylderivate, Äthylenimine und Epoxyde) mit einem ähnlichen topochemischen Vorgang deuten. Da alle diese Reaktionen bevorzugt als trans-Additionen ablaufen, muß auch hier die Anlagerung von Cellulose der Wasseraddition bevorzugt sein, sobald das Farbstoff-Ion an der Cellulose adsorbiert ist.

Diese Färbevorgänge bilden also ein anschauliches Beispiel dafür, daß man auch in der Textilchemie zu neuen Erkenntnissen über die Ursachen von technologisch wichtigen Prozessen kommen kann, wenn man die Methoden und Ergebnisse der physikalisch-organischen Chemie auf sie überträgt.

Ich danke meinen Mitarbeitern Dr. B. Krazer und Dr. B. Bitter für ihre Mitwirkung bei den experimentellen Untersuchungen, die Teil dieser zusammenfassenden Darstellung bilden, sowie cand. phil. Ch. Senn für seine Hilfe bei der Erfassung der Patentliteratur. — Die Sandoz A.G. war uns in freundlicher Weise bei der Beschaffung der Patentliteratur behilflich.

Eingegangen am 3. und 14. November 1960 [A 108]

¹¹⁰⁾ J. Wegmann, SVF-Fachorgan 14, 185 [1959].

Analytisch-technische Untersuchungen

Elektronenanlagerungs-Massenspektrogramme kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von Prof. Dr. h. c. M. von ARDENNE, Dipl.-Ing. K. STEINFELDER und Dr. R. TÜMMLER

Forschungsinstitut Manfred von Ardenne, Dresden-Weißer Hirsch

Die Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie ermöglicht die Aufnahme linienarmer Spektren verdampfbarer organischer Stoffe. Die Elektronenanlagerungs-Molekülmassenspektren kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe werden diskutiert. Eine kritische Aufspaltung der Moleküle wird weitestgehend vermieden; die intensivste Linie liegt jeweils genau bei der dem Molekulargewicht entsprechenden Sollmasse bzw. infolge Abspaltung eines H-Atoms um eine Masseneinheit darunter. Durch Sauerstoff-Anlagerung treten Linien bei höheren Massen auf. Elektronenanlagerungs-Spektren eignen sich für die Molekulargewichtsbestimmung vielatomiger organischer Moleküle. Außerdem ermöglichen sie Aussagen über die Molekülstruktur sowie über die Zahl der C- und H-Atome im Molekül.

1. Einleitung

Die genaue Bestimmung des Molekulargewichtes organischer Substanzen und besonders die Verteilung der Molekulargewichte in Substanzgemischen ist ein bisher nur unbefriedigend gelöstes Problem. Vor einiger Zeit berichteten wir über einen Präzisions-Molekülmassenspektrographen mit Elektronen-Anlagerungs-Ionenquelle¹⁻³⁾, welcher gegenwärtig die Bestimmung von Molekulargewichten bis etwa $M = 2000$ mit der Genauigkeit einer Masseneinheit ermöglicht.

In der herkömmlichen Massenspektrometrie werden die Ionen i. allg. durch Elektronenstoß erzeugt; sie sind meist geladene Bruchstücke des Ausgangsmoleküls. Durch diese Spaltprodukte ist ein eindeutiger Rückschluß auf das Ausgangsmolekül, vor allem bei Substanzgemischen, schwierig,

da häufig verschiedene Stoffe die gleichen Bruchstücke liefern und damit Überlagerungen der einzelnen Massenlinien eintreten. Der Anwendung dieser Methode sind deshalb verhältnismäßig enge Grenzen gezogen.

Im Gegensatz hierzu erfolgt in der für den Dresdner Präzisions-Massenspektrographen entwickelten Ionenquelle die Ionisation nicht durch Elektronenstoß, sondern durch Anlagerung thermischer oder nahezu thermischer Elektronen an die Moleküle. Auf Grund der verwendeten Entladungsprinzipien ergibt sich trotz der meist sehr kleinen Elektronenanlagerungsquerschnitte eine relativ hohe Ausbeute an negativen Molekülionen. Erst dadurch ist es möglich geworden, die bisher wegen ihrer geringen Intensität meist verborgen gebliebenen Elektronenanlagerungs-Molekülspektren zu beobachten.

Zur Unterscheidung von der üblichen Massenspektrographie wurde die Kurzbezeichnung „EA-Massenspektrographie“ (Elektronen-Anlagerungs-Massenspektrographie; EA fortan Elektronenanlagerung) vorgeschlagen.

¹⁾ M. v. Ardenne, Vortr. Hauptjahrestagung d. Physikalischen Gesellschaft der DDR am 27. April 1958 in Leipzig.

²⁾ M. v. Ardenne, Kernenergie 1, 1029 [1958].

³⁾ M. v. Ardenne u. R. Tümmeler, Naturwissenschaften 45, 414 [1958].

2. Erzeugung negativer Ionen

Zur Bildung negativer Ionen in der Ionenquelle infolge der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Elektronen führen die in Tabelle 1 zusammengestellten Prozesse.

Typ	Ionenbildungs-Prozeß		Bemerkungen
A	Bildung eines Ionenpaares	$XY + e^- \rightarrow X^+ + Y^- + e^-$	Vorwiegend bei polaren anorganischen Molekülen
B	Anlagerung mit Aufspaltung	$XY + e^- \rightarrow [XY]^- \rightarrow X + Y^-$	Bei Herstellung von Masseneinlinien häufig ausgenutzter Prozeß
C	Anlagerung mit Abspaltung ($X \ll Y$)		Im Zusammenhang mit D häufig vorkommender Prozeß
D	Resonanzanlagerung	$XY + e^- \rightarrow [XY]^-$	Angestrebter Prozeß

Tabelle 1. Prozesse der Bildung negativer Ionen. X, Y = Atom bzw. Atomgruppe; XY = Molekül; e^- = Elektron

Die Prozesse A und B sind besonders dann zu erwarten, wenn das Elektron höhere Geschwindigkeiten besitzt. Sie liegen der Ionenbildung bei der herkömmlichen Massenspektrometrie zugrunde. Bei Prozeß Typ A wird das Molekül durch das Elektron bis zu einem instabilen Zustand angeregt, in dem es in ein positives und ein negatives Ion zerfällt. Dabei wird das Elektron nicht eingefangen, sondern ist lediglich Energielieferant für den Dissoziationsvorgang.

Bei den Prozessen B und C wird das Elektron vom Molekül eingefangen. Die freiwerdende Elektronenanlagerungsenergie bewirkt jedoch in der Folge den Zerfall des zunächst gebildeten negativen Molekülions in ein neutrales und ein negatives Bruchstück. Besitzt das sich anlagernde Elektron nur eine geringe Energie und handelt es sich bei der Testsubstanz um ein vielatomiges Molekül, so tritt nicht, wie bei Prozeß B, eine Aufspaltung des Moleküls in zwei Teile mit etwa gleich großer Atomzahl ein, sondern es werden nach Prozeß Typ C nur ein oder mehrere Wasserstoffatome oder kleinere Atomgruppen ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{HC}=\text{CH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) abgespalten. Das Auftreten dieses Prozesses erschließt gleichzeitig die Möglichkeit, mit unserer Methode einen Einblick in die Energieverhältnisse und darüber hinaus vielleicht sogar in den Aufbau des Moleküls zu gewinnen.

Bei dem Prozeß Typ D, dem hier angestrebten Vorgang, wird das Elektron vom Molekül eingefangen, wobei die freiwerdende Energie durch die Schwingungsfreiheitsgrade im Molekül aufgenommen wird.

In der Literatur⁴⁻¹⁰) finden sich nur wenige Angaben über die absolute Wahrscheinlichkeit der Bildungsprozesse negativer Molekülionen. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Angaben ist in Abb. 1 wiedergegeben¹¹⁾. Betrachten wir in dieser Abbildung den Wert der differentiellen Ionisierung durch Elektronenanlagerung für das einzige angeführte organische Molekül C_2H_6 , $Q_{\text{Anl}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, so ergibt sich, daß dieser Wert mehr als 5 Größenordnungen unter dem für die differentielle Ionisierung des gleichen Moleküls mit 100 eV-Elektronen (Erzeugung positiver Ionen) liegt. Durch diese Gegenüberstellung wird verständlich,

⁴⁾ F. Bloch u. N. E. Bradbury, Physic. Rev. 48, 689 [1935].

⁵⁾ W. Rogowsky, Z. Physik 98, 399 [1936].

⁶⁾ H. S. W. Massey: Negative Ions, Cambridge University Press, Cambridge 1938.

⁷⁾ L. B. Loeb: Fundamental Processes of Electrical Discharges in Gases, Wiley and Sons, New York, 1939.

⁸⁾ W. L. Granowsky: Der elektrische Strom im Gas, Bd. I, Akademie-Verlag, Berlin 1955.

⁹⁾ L. B. Loeb, in S. Flügge: Handbuch der Physik, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Bd. 21, S. 445.

¹⁰⁾ H. Neuest, Ergebn. exakt. Naturwiss. 29, 1 [1956].

¹¹⁾ M. v. Ardenne: Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1956, Bd. 1, S. 504.

daß die Aufnahme von Spektren vielatomiger organischer Moleküle nur dann gelingt, wenn die Elektronenanlagerung in einer Spezial-Ionenquelle mit relativ hoher Testdampfichte bei extrem hoher Dichte langsamer Elektronen vorgenommen wird.

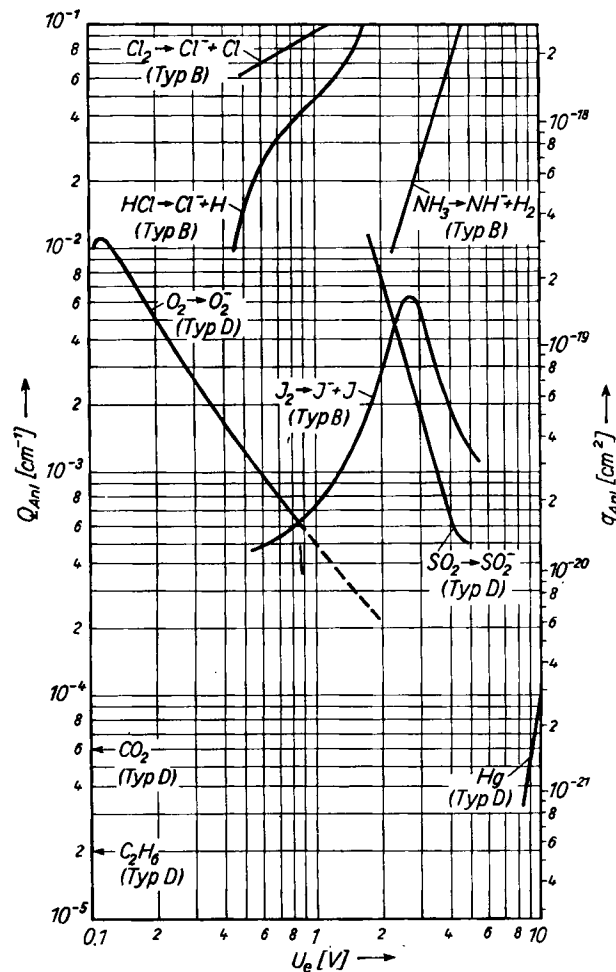


Abb. 1. Die Zahl Q_{Anl} der pro cm Elektronenweg bei 1 Torr (0°C) in verschiedenen Dämpfen durch Elektronenanlagerung gebildeten negativen Ionen als Funktion der Voltgeschwindigkeit U_e der Elektronen

3. Methodisches

Über den Aufbau und die Wirkungsweise des Molekülmassenspektrographen und besonders der Elektronenanlagerungs-Ionenquelle hoher Ausbeute wurde bereits eingehend berichtet^{1,2,12)}.

Bei der Ionisation durch Anlagerung sehr langsamer Elektronen besteht prinzipiell die Möglichkeit, eine kritische Aufspaltung des Moleküls beim Ionisationsakt zu vermeiden. Trotzdem wurden in vielen Fällen Masseneinlinien von Spaltprodukten der Moleküle beobachtet. Ferner werden die Spektren häufig durch Masseneinlinien komplizierter gestaltet, die auf Ionen aus der Kathode oder aus dem Kathodenraum zurückzuführen sind.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Auswertung der Elektronenanlagerungs-Molekülmassenspektren, besonders im Bereich höherer Massen, liegt in der genauen Massenzuordnung der Linien im Spektrum, u. a. wegen der Nichtlinearität der Massenskala. Eine Massenskala hinreichender Genauigkeit wurde auf der Basis von Eichlinienspektren anorganischer Reinelemente in Verbindung mit einem rechnerischen Auswerteverfahren und auf der Basis von Linien aus dem Kathodenraum geschaffen. Dadurch können Massen unbekannter Linien im Bereich $M = 1500$ auf $\pm 0,5$ ME genau bestimmt werden^{13,14)}.

¹²⁾ M. v. Ardenne, Z. angew. Physik 11, 121 [1959].

¹³⁾ M. v. Ardenne, K. Steinfelder u. R. Tümmeler, Kernenergie 2, 854 [1959].

¹⁴⁾ M. v. Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümmeler u. H. Westmeyer, ebenda 2, 1094 [1959].

Bei der Untersuchung des Testdampfes organischer Stoffe wünscht man ein einfaches Spektrum, das möglichst frei von Linien irgendwelcher Spaltprodukte ist. Die Erfüllung dieses Wunsches gelang durch die Konstruktion einer Variante der Elektronen-anlagerungs-Ionenquelle, bei der praktisch kein Testdampf in den Raum der hocherhitzten Entladungskathode gelangen kann¹⁵⁾. Dadurch vermeidet man die thermische Aufspaltung der Testdampf-moleküle an der heißen Kathode wie auch die Entstehung komplexer Ionen durch Wechselwirkung der Spaltprodukte mit dem Kathodenmaterial oder dessen Oxyden. Diese Variante der EA-Ionenquelle besitzt einen abgetrennten Kathodenraum. Zwischen diesem und dem Anlagerungsraum liegt ein mit flüssigem Stickstoff tiefgekühltes Kondensationsrohr. Ein am kathodenseitigen Ende des Rohres eingeschliffener Schieber dient zum Abtrennen des Kathodenraumes von der übrigen Quelle beim Auftauen des Dampfkondensationsrohres. Er verhindert, daß die vom Rohr abdampfende Testsubstanz in störenden Mengen in den Kathodenraum gelangt und bei der nachfolgenden Aufnahme zusätzliche Linien verursacht.

4. EA-Massenspektrogramme aromatischer Kohlenwasserstoffe

Die Substanzen wurden mit einer Verdampfungsgeschwindigkeit von wenigen mg/h aus einem indirekt heizbaren Näpfchenverdampfer in den Anlagerungsraum der Hilfsentladung eingedampft. Zuvor nimmt man das Leerspektrum der Quelle unter gleichen Versuchsbedingungen auf. Das Leerspektrum zeigt im wesentlichen nur die Linien von Chlor ($M = 35$ und 37), Brom ($M = 79$ und 81) und Jod ($M = 127$) sowie Sauerstoff ($M = 16$) und einige Linien im Bereich niedriger Massen ($M = 26$ und 42), die Bruchstücke organischer Substanzen darstellen und vom Pumpenöl, Dichtungsgummi usw. herrühren.

Zur Untersuchung der EA-Molekülmassenspektren kondensierter aromatischer Systeme standen die in Tabelle 2 angeführten Verbindungen zur Verfügung. Diese sind besonders geeignete Studienobjekte, da sie außer C und H

Substanz	Formel	Molekulargewicht	Fp [°C]	Kp ₇₆₀ [°C]
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128,2	80,4	217,9
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178,22	217	351
Tetracen	$C_{18}H_{12}$	228,28	337	≈450
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	178,22	100	336,5
Pyren	$C_{16}H_{10}$	202,24	150	393,5
Coronen	$C_{24}H_{12}$	300,34	431	(zers.)
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	166,21	115	298

Tabelle 2. Untersuchte Verbindungen

keine weiteren Atome im Molekül enthalten. Im Vergleich zu den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist hier außerdem die Anzahl der H-Atome pro Molekül sehr niedrig. Es ergeben sich einfache EA-Massenspektrogramme, an denen sich gut die Zusammenhänge zwischen dem Linienspektrum einer Substanz und ihrer Konstitution untersuchen lassen.

Naphthalin

Naphthalin hat das niedrigste Molekulargewicht dieser Reihe und den höchsten Dampfdruck. Bei dieser relativ leichtflüchtigen Substanz läßt sich die Dampfführung durch eine geeignete Vorrichtung herabsetzen, so daß man auch hier den für die Entladung günstigsten Druck von etwa 10^{-2} Torr in der EA-Ionenquelle einhalten kann.

Einen vergrößerten Ausschnitt aus dem EA-Massenspektrum des Naphthalins zeigt Abb. 2. Die Linie der Sollmasse $M = 128$ ist nur schwach vorhanden. Dagegen besitzen die Linien bei den Massen $M = 127$ und $M = 125$ eine wesentlich stärkere Intensität. Es ist physikalisch bemerkenswert, daß die Linie $M = 127$ als Dublett auftritt, da ^{127}J

¹⁵⁾ M. v. Ardenne u. K. Steinfelder, ebenda 3, 717 [1960].

bereits im Leerspektrum vorhanden ist. Nach der physikalischen Massenskala besitzt ^{127}J das Atomgewicht 126,9453 und das durch Abspaltung eines H-Atoms entstandene Restmolekül $^{12}C_{10}H_7$ das Molekulargewicht 127,0954, so daß sich auf Grund des Massendefektes eine Differenz von $\Delta m = 0,1501$ ME ergibt. Die Ausmessung der beiden Linien des Dubletts im abgebildeten Spektrum führt zu einem

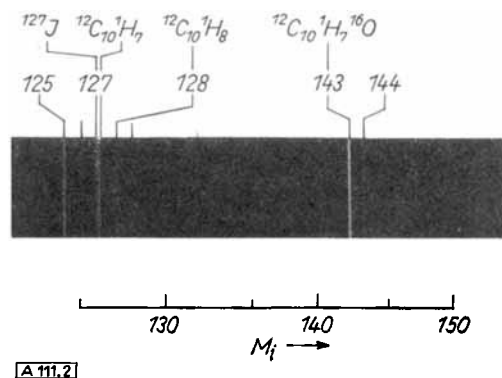


Abb. 2. Vergrößerter Ausschnitt aus dem EA-Spektrum des Naphthalins mit der Doppellinie bei $M = 127$

Wert von ca. 0,12 ME. Abb. 3 stellt die mikrophotometrische Auswertung des Dubletts dar. Die gute Trennung dieser beiden Linien ist zugleich ein Beweis für die hohe Auflösung der Anlage. Die vierte Linie der Gruppe im Massenbereich $M = 125$ bis $M = 128$ ist eine relativ schwache Linie bei $M = 126$.

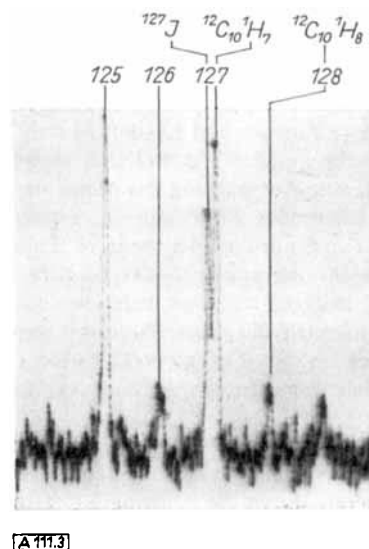


Abb. 3. Mikrophotometrische Registrierung eines Ausschnittes aus dem Naphthalinspektrum der Abb. 2. Das Dublett bei $M = 127$ wird von ^{127}J und dem Naphthalin-Molekül, bei dem ein H-Atom abgespalten ist, gebildet

In zahlreichen Fällen konnte beobachtet werden, daß bei Molekülen mit einer größeren Anzahl von H-Atomen bei ähnlichem Aufbau in der Linienintensität ein Zweier-Rhythmus auftritt. Das ist besonders dann der Fall, wenn die Neutralgastemperatur durch Erhöhung des Stromes der Hilfsentladung so weit ansteigt, daß in größerem Ausmaß thermisch Wasserstoff von den Testdampf-molekülen abgespalten wird.

Außer dieser Liniengruppe tritt 15 Masseneinheiten über der Sollmasse eine intensive Linie auf. Die bisherigen Ergebnisse legen für diese Linie die Erklärung nahe, daß nach Abspaltung eines H-Atoms ein Sauerstoff-Ion an das neutrale Restmolekül angelagert wird. Die Ursache dazu ist die große Anlagerungswahrscheinlichkeit des O-Atoms für

Elektronen, d. h. für die Bildung negativer O-Ionen. Diese lagern sich bevorzugt an das nicht abgesättigte C-Atom des Testsubstanzradikals an. Auch die Spektren der übrigen Substanzen zeigen eine Linie an der entsprechenden Stelle ihres Spektrums. Die im Leerspektrum sehr intensive Sauerstofflinie bei der Masse $M = 16$ und der starke Einfluß des Sauerstoffs, wie er bei der Untersuchung anorganischer Stoffe zum Zwecke der Masseneichung und bei der Untersuchung von Kristallisationsvorkeimen sich zeigte, unterstützten die Richtigkeit dieser Erklärung.

Auch die entsprechende, durch das Isotop ^{13}C hervorgerufene Linie $M = 144$ ist sichtbar. Der Anteil des Isotops ^{13}C im natürlichen Isotopengemisch beträgt 1,1 %, und da das Naphthalinmolekül aus 10 C-Atomen besteht, verhält sich die Zahl der Moleküle mit einem ^{13}C -Atom zu der ohne ^{13}C wie 1:9. Außerdem wird möglicherweise ein Beitrag zur Masselinie $M = 144$ auch durch die Anlagerung einer OH-Gruppe statt des O-Atoms geliefert.

Das EA-Massenspektrum des Naphthalins besteht also aus einer Vierliniengruppe, deren höchste Linie bei der Masse des unzerstörten Moleküls liegt. Eine intensive Linie (mit einer schwachen Nebenlinie eine Masseneinheit höher) liegt 16 Masseneinheiten über der stärksten Linie dieser Gruppe.

Anthracen

Das EA-Massenspektrum des Anthracens ($M = 178$) in Abb. 4 zeigt eine sehr intensive Linie bei der Sollmasse. Je eine schwächere Linie liegt eine Masseneinheit darüber und

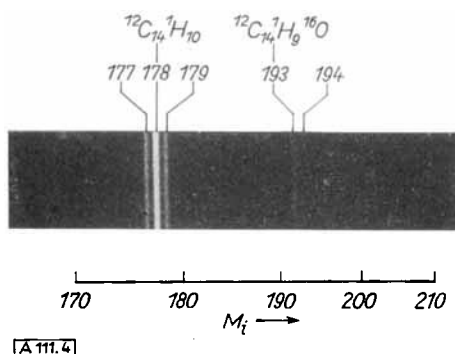


Abb. 4. Ausschnitt aus dem EA-Spektrum des Anthracens

darunter. Die Intensitäten der Linien $M = 178$ und $M = 179$ entsprechen auch hier dem Verhältnis der Isotopenhäufigkeiten von ^{12}C und ^{13}C im Anthracenmolekül.

Die Linie des sauerstoff-haltigen Anthracen-Moleküls liegt bei Masse $M = 193$.

Tetracen

Das in Abb. 5 wiedergegebene EA-Massenspektrum des Tetracens zeigt eine dem Anthracenspektrum analoge Dreiliniengruppe, deren mittlere und zugleich intensivste Linie bei der Masse des Tetracens, $M = 228$, liegt. Im Ab-

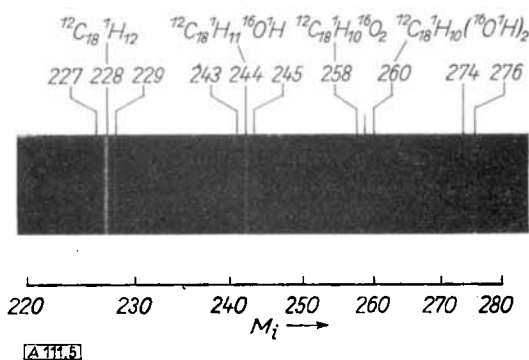


Abb. 5. Vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum des Tetracens

stand von 15 ME darüber ist eine schwächere Gruppe mit ebenfalls drei Linien. Auch dort ist die mittlere Linie am intensivsten. Ihr Abstand zur Sollmasse $M = 228$ beträgt allerdings jetzt 16 ME. Es scheint also hier im Gegensatz zu den übrigen Substanzen der Fall vorzuliegen, daß nicht ein Sauerstoffatom, sondern vorwiegend eine OH-Gruppe angelagert wird.

Zwei zusätzliche Liniengruppen liegen 30 und 46 ME über der Sollmasse. Die bei der höheren Masse gelegene tritt nur sehr schwach auf. Die Entstehung dieser Linien ist auf Anlagerung weiterer O-Atome und OH-Gruppen zurückzuführen, wobei sich chinon- und hydrochinonartige Körper bilden.

Phenanthren

Das Phenanthren-Molekül entspricht in seiner Zusammensetzung und somit auch im Molekulargewicht dem Anthracen, ist jedoch angular gebaut. Im EA-Massenspektrum des Phenanthrens (Abb. 6) liegt, ähnlich wie beim Naphthalin, die mittlere, stärkste Linie der Fünfergruppe nicht bei der Sollmasse, sondern eine Masseneinheit darunter bei $M = 177$.

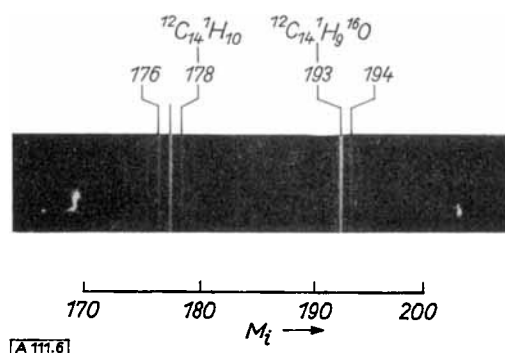


Abb. 6. Vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum des Phenanthrens

Bei den Linien unterhalb der Sollmasse liegt H-Abspaltung vor. Es ist anzunehmen, daß durch den freiwerdenden aktiven Wasserstoff gleichzeitig ein Teil der Phenanthrenmoleküle partiell hydriert wird, wodurch die schwachen Linien über der Sollmasse gebildet werden.

Das Phenanthren-Spektrum zeigt eine starke Sauerstoff-Anlagerung.

Pyren

Das EA-Massenspektrum des Pyrens (Abb. 7) entspricht sowohl in der Linienzahl als auch in den Intensitätsverhältnissen auffallend dem Spektrum des Anthracens.

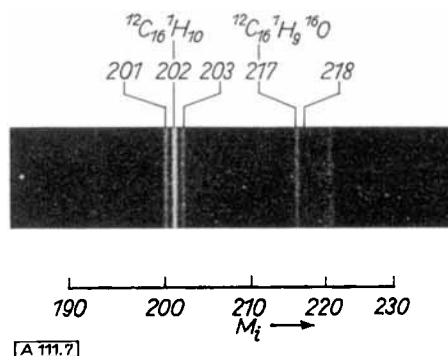


Abb. 7. EA-Massenspektrum des Pyrens

Coronen

Coronen hat von den untersuchten Substanzen, das höchste Molekulargewicht und damit die größte Anzahl von C-Atomen im Molekül. Es steigt also der prozentuale Anteil der Moleküle mit einem ^{13}C -Atom, und die Intensität der Linie, die eine Masseneinheit über der Sollmasse liegt,

sollte stärker hervortreten als bei den anderen Spektren. Das ist, wie Abb. 8 zeigt, tatsächlich der Fall.

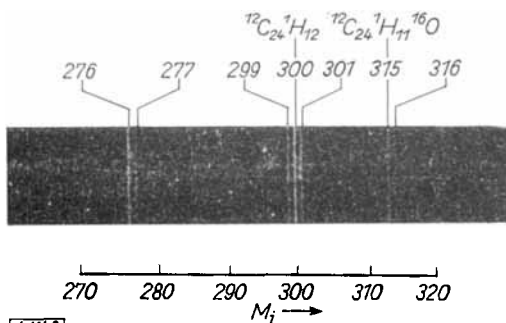


Abb. 8. Ausschnitt aus dem Spektrum des Coronens

^{13}C ist zu 1,1 % im natürlichen Kohlenstoff enthalten und spielt daher bei Molekülen mit wenigen C-Atomen eine vernachlässigbare Rolle. Bei den hier untersuchten Stoffen mit 10 bis 24 C-Atomen pro Molekül gilt das jedoch nicht mehr, wie die Linien beweisen, die 1 bzw. 2 ME über der Sollmasse auftreten. Wenn eine Substanz nur ein C-Atom pro Molekül hat, dann enthält statistisch nur jedes 100. Molekül ein ^{13}C -Atom. Bei einem Molekül mit 10 C-Atomen besitzt schon jedes 10. Molekül und bei 100 C-Atomen pro Molekül ungefähr jedes Molekül ein ^{13}C -Atom. Aus dieser Überlegung geht hervor, daß im Spektrum einer Substanz, deren Moleküle 100 C-Atome enthalten, die Hauptmassenlinie des unzerstörten Moleküls nicht mehr bei der Sollmasse, sondern 1 ME darüber liegt. Dem entsprechend sind auch die Intensitäten der Linien $M = 178$ und $M = 179$ des Anthracens ($^{12}\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ bzw. $^{12}\text{C}_{13}\text{H}_9^{16}\text{O}$) gegenüber den Linien $M = 300$ und $M = 301$ des größeren Coronens ($^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ und $^{12}\text{C}_{23}\text{H}_{11}^{16}\text{O}$) verschoben. In Abb. 9 ist die Mikrophotometrie-

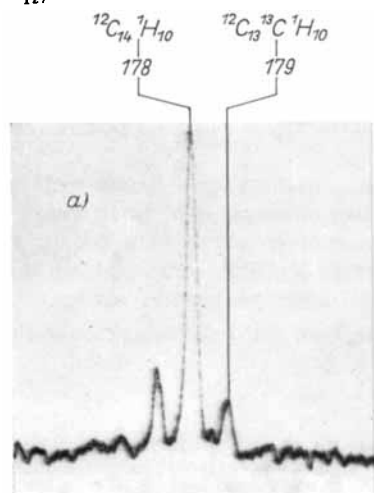


Abb. 9a

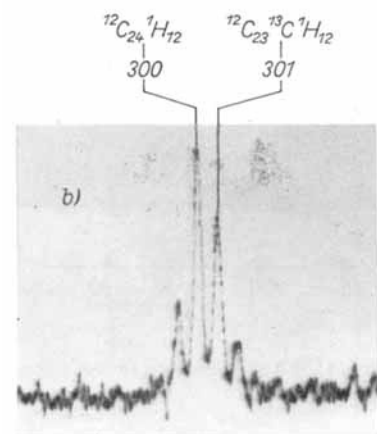


Abb. 9b

Abb. 9. Vergleich der photometrischen Auswertung der Hauptliniengruppen des Anthracen- und Coronen-Spektrums. Bei Coronen mit 24 C-Atomen ist die relative Häufigkeit des Anteils der Moleküle mit einem ^{13}C wesentlich größer als beim Anthracen mit nur 14 C-Atomen

sche Auswertung dieser Linien wiedergegeben. Diese Ergebnisse sind nicht nur für die Deutung unserer Spektren wichtig, sondern erschließen auch eine neue Möglichkeit für die Analytik der organischen Chemie.

Auch bei Coronen findet mit großer Häufigkeit nach Abspaltung eines H-Atoms die Anlagerung eines O-Atoms statt.

Das EA-Spektrum des Coronens weist noch zwei Linien bei $M = 276$ und $M = 277$ auf. Deren Entstehung kann nicht auf Spaltprodukte zurückgeführt werden. Untersuchungen mit absichtlich herbeigeführter Spaltung ergaben nämlich, daß sich dann an dieser Stelle keine Linien finden. Es bleibt daher nur die Möglichkeit offen, daß es sich um die Linien einer Verunreinigung $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$, wahrscheinlich 1.12-Benzperylene, handelt.

Fluoren

Um festzustellen, ob sich im Massenspektrum ähnlich gebauter Moleküle Unterschiede zu den reinen Sechsringsystemen zeigen, wurde das EA-Massenspektrum des Fluorens (Abb. 10) aufgenommen. Dieses ergibt ein ähnliches Bild wie beim Phenanthren. Auch hier tritt bevorzugt Wasserstoffabspaltung ein. Außerdem beobachtet man bei einem Teil der Moleküle die Anlagerung von einem Wasserstoffatom.

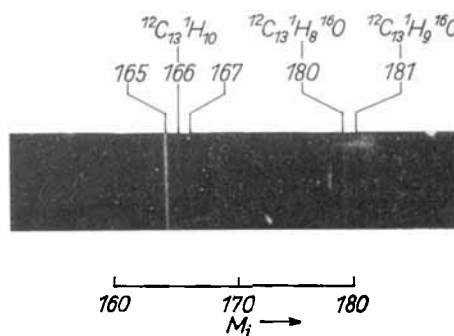


Abb. 10

Abb. 10. Ausschnitt aus dem Spektrum des Fluorens

Die Besonderheit des Fluoren-EA-Massenspektrums kommt darin zum Ausdruck, daß die intensivere Linie, die durch Sauerstoffanlagerung entsteht, um eine Masseneinheit niedriger liegt als bei den rein aromatischen Substanzen. Auf Grund der Molekülstruktur des Fluorens ist anzunehmen, daß der Sauerstoff nach Abspaltung beider H-Atome an die Methylenbrücke angelagert wird¹⁸). Offen bleibt die Frage, ob die darüber gelegene schwächere Linie der Anlagerung einer OH-Gruppe oder eines Sauerstoffatoms nach Abspaltung nur eines H-Atoms entspricht.

5. Vergleich der Einzelspektren

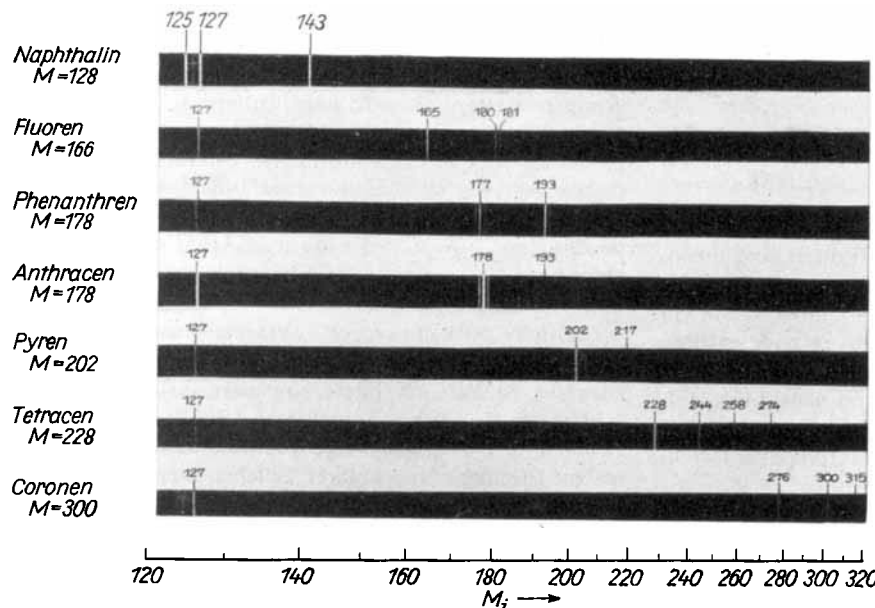
Die EA-Massenspektrogramme zeichnen sich gegenüber den herkömmlichen Massenspektren (Ionisation durch Elektronenstoß)¹⁷) durch besondere Einfachheit und Übersichtlichkeit aus. Das beweist Abb. 11, in der größere Ausschnitte aus den Spektren der untersuchten Stoffe, nach steigender Masse geordnet, wiedergegeben sind.

Als Eichlinie dient die bereits im Leerspektrum auftretende und in allen Spektren vorhandene Jodlinie mit $M = 127$. Jedes Spektrum weist eine intensive Linie auf, die bei Anthracen, Pyren, Tetracen und Coronen der Sollmasse, also dem Molekulargewicht entspricht, bei Naphthalin, Fluoren und Phenanthren eine Masseneinheit darunter liegt. Diese Hauptlinie ist in Abständen von 1 ME beiderseitig von schwächeren Nebenlinien umgeben. Die um 15 ME höher gelegene Linie ist ebenfalls auf allen Spektren vorhanden, außer beim Tetracen, wo der Abstand dieser Linie zur Sollmasse 16 ME ausmacht. Zusätzlich zu den in Abb. 11 wie-

¹⁸) E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, S. 277.

¹⁷) H. Washburn: Physical Methods in Chemical Analysis, Bd. I, Academic Press Inc. New York 1950.

dergegebenen Linien treten, vor allem nach leichteren Massen hin, bis herab zum Brom $^{79}\text{Br} = 79$, $^{81}\text{Br} = 81$ keine weiteren Linien auf. Abgesehen von der Abspaltung einzelner H-Atome wird bei geeignet gewählten Daten der Hilfsentladung tatsächlich in der EA-Ionenquelle eine kritische Aufspaltung der Testdampf-moleküle vermieden.



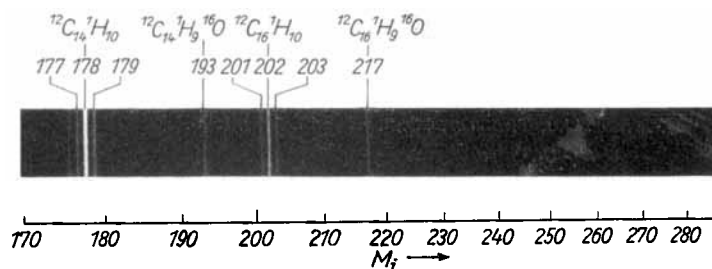
[A 11, 11]

Abb. 11. Vergleich der EA-Molekülmassenspektren, beginnend bei der Eichlinie des ^{127}J . Die Spektren sind nach steigendem Molekulargewicht geordnet

Der bei der herkömmlichen Massenspektrometrie mit nicht aufheizbarer Ionenquelle als sehr störend empfundene „Gedächtniseffekt“ der Apparatur ist bei unserer Anlage nur im Bereich sehr niedriger Massen vorhanden und spielt bei der Untersuchung organischer Moleküle mit höherem Molekulargewicht keine Rolle.

6. Spektren von Substanzgemischen

Anthracen, Pyren und Tetracen wurden im Gewichtsverhältnis 1:1:3 gemischt. Zur Untersuchung im EA-Massenspektrographen beschickten wir den Verdampfer mit ca. 3 mg des Substanzgemisches. Nach der Aufnahme des Leerspektrums wurde durch Beheizung des Verdampfers die Näpfchentemperatur so weit erhöht, bis die Linien der Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt auftraten. Im vorliegenden Falle erschienen die Linien des Anthracens und des Pyrens etwa gleichzeitig, obwohl sich ihre Siedepunkte um 40°C unterscheiden. Das niedriger siedende Anthracen tritt jedoch, wie das Spektrum (Abb. 12) zeigt,



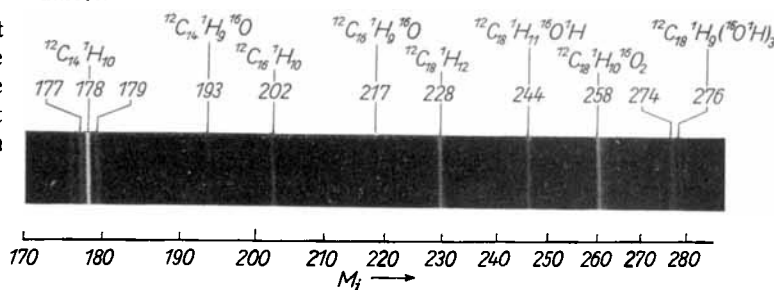
[A 11, 12]

Abb. 12. Ausschnitt aus einem EA-Spektrum eines Substanzgemisches von Anthracen, Pyren und Tetracen (Gewichtsverhältnis 1:1:3). Es treten nur die Linien des Anthracens und des Pyrens gleichzeitig auf, während Tetracen infolge seines niedrigen Dampfdruckes noch fehlt

intensiver auf. Die Verdampfertemperatur wurde dann in Zeitabständen von 10 min um je 20°C erhöht, bis die Linien des Tetracens als der am höchsten siedenden Komponente auftraten. Eine sofortige Erhöhung der Temperatur auf den zur Verdampfung von Tetracen ausreichenden Wert war nicht möglich, weil dann die Teilchendichte der niedriger siedenden Komponenten in der Entladung so

groß wurde, daß diese mit den normalen Daten nicht mehr aufrecht erhalten werden konnte. Durch die schrittweise Erhöhung der Temperatur wurde infolge fraktionierter Verdampfung erreicht, daß die Teilchendichten der niedriger siedenden Komponenten infolge des Substanzverbrauches bereits soweit abgeklungen waren, daß trotz erhöhter Verdampfertemperatur eine Störung der Hilfsentladung in der EA-Ionenquelle nicht mehr eintritt. Es war so möglich, im Verlauf des Versuches zu einem bestimmten Zeitpunkt alle drei Substanzen des Gemisches in einem Spektrum abzubilden (Abb. 13). Abgesehen von den Linien, die bereits in den Einzelspektren vorhanden waren, sind keine Linien von Spaltprodukten zu beobachten. Lediglich beim Anthracen fällt eine etwas ausgeprägtere

H-Abspaltung auf, die auf thermische Abspaltung infolge erhöhter Verdampfungstemperatur zurückzuführen sein dürfte.



[A 11, 13]

Abb. 13. Ausschnitt aus einem EA-Spektrum des gleichen Gemisches wie in Abb. 12 bei höherer Verdampfertemperatur. Die Spektren aller drei Komponenten des Substanzgemisches treten gleichzeitig auf

An Hand des Zweistoffgemisches Anthracen-Pyren wurde die Nachweisgrenze des Anthracens überprüft. Es gelingt, weniger als 0,1 % davon in Pyren festzustellen. Mit der Inbetriebnahme einer neuen, stabilisierten Hochspannungsanlage können die Belichtungszeiten um den Faktor 10^2 verlängert werden. Dadurch dürfte sich die Nachweisgrenze noch nach wesentlich kleineren Werten hin verschieben.

7. Einfluß der Gasentladungsenergie auf die Spektren

Um die Spektren in der Form zu erhalten, wie sie in den Abbildungen der vorangehenden Abschnitte wiedergegeben sind, muß die Hilfsentladung in der EA-Ionenquelle mit einer Entladungsstromstärke von ca. 30 bis 40 mA betrieben werden. Wird der Entladungsstrom auf etwa 80 mA erhöht, so beginnt eine zunehmende Abspaltung der H-Atome vom Molekül. Das dem Molekül zugrunde liegende Kohlenstoffgerüst bleibt dabei nahezu unzerstört erhalten.

Mit der Vergrößerung des Entladungsstromes läuft eine steigende Aufheizung des Neutralgases durch Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Gasmolekülen parallel.

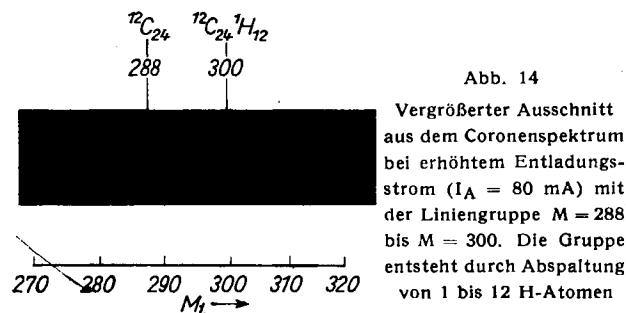
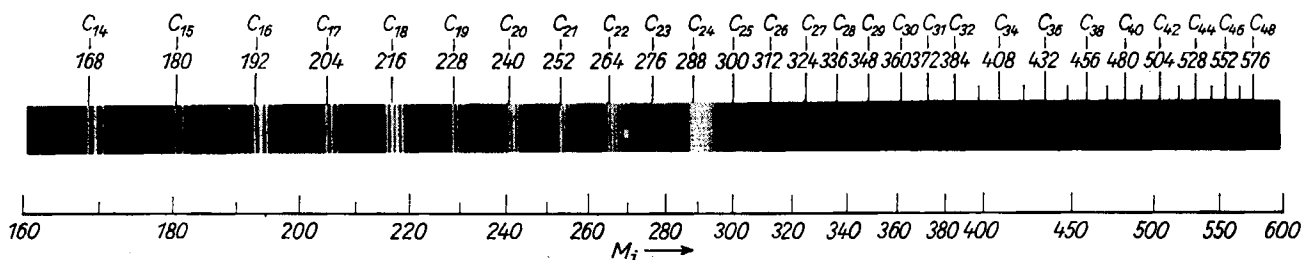


Abb. 14

Vergrößerter Ausschnitt aus dem Coronenspektrum bei erhöhtem Entladungsstrom ($I_A = 80$ mA) mit der Liniengruppe $M = 288$ bis $M = 300$. Die Gruppe entsteht durch Abspaltung von 1 bis 12 H-Atomen

[A 111.14]

Infolge der höheren kinetischen Energie führen Zusammenstöße zwischen den Teilchen bereits zur Wasserstoffabspaltung. Wie Abb. 14 zeigt, kann man auf diese Weise ein Spektrum gewinnen, das eine starke Liniengruppe enthält, die bei der Masse des Testdampf-moleküls beginnt und bis herab zum wasserstoff-freien Molekülrest jede Linie aufweist. Dadurch hat man eine Möglichkeit, bei aromatischen Kohlenwasserstoffen die Zahl der Wasserstoffatome festzustellen.



[A 111.15]

Abb. 15. Ausschnitt aus dem Coronen-Spektrum mit starker kritischer Aufspaltung. Außerdem tritt die Zusammenlagerung von Molekülresten ein, deren Liniengruppen bis zur doppelten Sollmasse reichen ($I_A = 500$ mA)

Bei weiterer Erhöhung des Entladungsstromes auf 100 mA und darüber wird die Temperatur in der Entladung soweit gesteigert, daß neben der Wasserstoff-Abspaltung in immer stärkerem Maße das Kohlenstoffgerüst abgebaut wird. Abb. 15 gibt einen Ausschnitt aus dem EA-Massenspektrum des Coronens, $C_{24}H_{12}$, bei hohem Entladungsstrom wieder. Bis herab zur Masse 24, d. h. bis zum C_2 , treten im Abstand von 12 ME Gruppen von mehreren Li-

nien auf. Die Annahme, daß es sich hierbei um vielatomige Kohlenstoffreste, z.T. ohne Wasserstoffatome, handelt, wird durch Ergebnisse von Dörnenburg und Hintenberger¹⁸⁾ gestützt, die bei der Untersuchung von Graphitelektroden im Hochfrequenz-Funken ebenfalls vielatomige Kohlenstoff-Moleküle fanden.

Aus der starken Intensität der Liniengruppe $M = 288$ bis $M = 300$ erkennt man, daß die H-Abspaltung ohne Zersplitterung des Moleküls auch hier der häufigste Prozeß ist. Die durch Aufspaltung des Moleküls auftretenden Liniengruppen weisen alternierende Intensität auf. Bei den Gruppen mit einer geraden Zahl C-Atome ist die Intensität größer als bei den ungeradzahlgigen. Die Liniengruppen bestehen aus zwei bis drei stärkeren Innenlinien mit schwächeren Randlinien, wobei die stärkste Linie in der Gruppe jeweils dem C-Rest mit einem H-Atom entspricht. Mit steigender Masse nimmt die Linienzahl innerhalb der einzelnen Gruppen zu.

Oberhalb der Sollmasse $M = 300$ treten weitere schwache Liniengruppen auf. Ihr Abstand zueinander beträgt ebenfalls 12 ME. Die letzte und intensivste Gruppe liegt im Bereich $M = 580$ und entspricht dem C_{48} mit bis zu 6 H-Atomen. Die Zusammenlagerung von Molekülresten, die bis zur Bildung bimolekularer Teilchen führt, konnte auch

beim Phenanthren beobachtet werden und ist auch bei den anderen Substanzen unter gleichen Versuchsbedingungen zu erwarten.

Die mitgeteilten Ergebnisse wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages des Amtes für Kernforschung und Kerntechnik, Berlin-Oberschöneweide, erhalten.

Eingegangen am 7. Juni 1960 [A 111]

¹⁸⁾ E. Dörnenburg u. H. Hintenberger, Z. Naturforsch. 14a, 765 [1959].

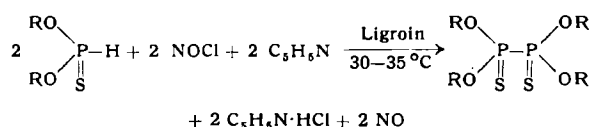
Zuschriften

Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate

Von Prof. Dr. J. MICHALSKI und Dr. A. ZWIERZAK

Institut für Organische Chemie der T. H. (Politechnika)
Łódź (Polen)

Wir entwickelten kürzlich eine allgemeine Synthese von Tetraalkyl-unterdiphosphaten, die auf der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Natrium-dialkylphosphiten beruht¹⁾. Die Anwendung dieser Methode auf Natrium-dialkylthiophosphite führte jedoch nicht zu Tetraalkylestern der hypothetischen Dithio-unterdiphosphorsäure.



Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate entstehen in befriedigender Ausbeute, wenn man Nitrosylchlorid mit Dialkyl-thiophosphiten in Gegenwart von Pyridin umsetzt. Tabelle 1 enthält Ausbeuten und physikalische Konstanten der synthetisierten Derivate. Sie sind wenig reaktionsfähige Verbindungen und werden im Gegen-

R	Ausb. %	Kp °C/Torr	n _D ²⁵
C ₂ H ₅	58	94–95/0,01	1,4542
C ₃ H ₇	49	106–107/0,01	1,4578
iso-C ₃ H ₇	58	94–95/0,005	1,4488
C ₄ H ₉	38	114–115/0,01	1,4582

Tabelle 1. Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate

satz zu Phosphorverbindungen mit Anhydridstruktur auch bei 120 °C nicht hydrolytisch gespalten.

Eingegangen am 2. Januar 1961 [Z 35]

¹⁾ J. Michalski u. T. Modro, Chem. and Ind. 1960, 1570.

Synthese von Cyananil und Cyananilsäure

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS
und Dipl.-Chem. G. BACHMANN

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Benzochinon bildet durch Addition von 2 Mol Blausäure 2,3-Dicyan-hydrochinon¹⁾. Dies steht im Gegensatz zu analogen Additionsreaktionen, bei denen im allgemeinen die 2,5-substituierten Chinone oder Hydrochinone erhalten werden^{2,3)}. Die Unter-