

“It appears that negative ion mass spectra measured with a commercial instrument and the electron energies used (20–70 eV) are not suitable either for molecular weight or for structure determination ...”. Dies war die Schlußfolgerung einer 1965 veröffentlichten Untersuchung^[8] und die damals fast einhellige Meinung zur Bedeutung von Massenspektren negativer Ionen für die Strukturanalyse organischer Verbindungen. Daß Chinone und Nitroarene Ausnahmen von dieser Regel bildeten, wurde eher als Bestätigung angesehen. Welches Potential in den Arbeiten, die aus dem Laboratorium *Manfred von Ardennes* kamen, enthalten war, wurde erst mit der Entwicklung der Chemischen Ionisation offenkundig. Diese Technik vermochte der Massenspektrometrie negativer Ionen dort einen festen Platz zu sichern, wo sie die positiver Ionen sinnvoll ergänzen kann.

1. Einleitung^{***}

Während die massenspektroskopische Untersuchung positiver Ionen in der Gaspause aus der modernen instrumentellen Analytik nicht mehr wegzudenken ist, herrscht über die Bedeutung der negativen Ionen ziemliche Unsicherheit. Aussagen wie „für die Strukturmöglichkeit organischer Moleküle ohne Bedeutung“, „wichtige komplemenäre Methode zur Massenspektrometrie positiver Ionen“, „viel empfindlicher als mit positiven Ionen“ entstammen zwar, da sich nur wenige Arbeitsgruppen systematisch mit diesem Gebiet befassen, zuallererst der Gerüchteküche, riefen aber auch eine Reaktion der Instrumentenhersteller hervor: Während um 1960 mehrere Massenspektrometer Umpoleinrichtungen enthielten, verschwanden diese in der Folgezeit; erst seit wenigen Jahren werden sie wieder angeboten.

Im folgenden sollen die prinzipiellen Unterschiede der Massenspektrometrie positiver und negativer Ionen sowie die Bedeutung letzterer für Strukturaufklärung und Gemischanalytik dargelegt werden. Der Wissensstand in den einzelnen Teilbereichen ist sehr unterschiedlich; so sind insbesondere im Abschnitt „Chemische Ionisation“ weitgehende Verallgemeinerungen kaum gerechtfertigt. Nicht behandelt werden sollen hier Fragen der Instrumentation^{****} sowie rein physikalische Aspekte, z. B. die Bestimmung von Elektronenaffinitäten^[2], Einfangsquerschnitten^[3] oder Auftrittspotentialen^[4].

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Definitionen und Größen

Wie in vielen Bereichen der Physik gibt es ein Vorzeichenproblem. Nach neuer Definition versteht man unter Ionisation immer einen Übergang, bei dem die Zahl der negativen Ladungen ab- oder die der positiven zunimmt. Dies bedeutet, daß nicht die Bildung des Molekulanions [Gl. (a)],

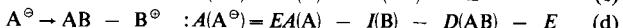
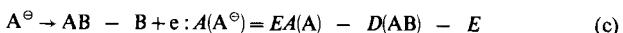


sondern der umgekehrte Prozeß [Gl. (b)] als Ionisation angesehen wird.



Hierauf beziehen sich auch alle Energieangaben:

Als Elektronenaffinität (EA) von AB bezeichnet man die Mindestenergie für die Entfernung eines Elektrons aus dem System AB^\ominus ; sie entspricht somit dem ersten Ionisierungspotential von AB^\ominus , d. h. $I(AB^\ominus)$ ⁵. Konsequenterweise sind dann die Auftrittspotentiale von Fragmentionen, $A(A^\ominus)$, für dissoziativen Elektroneneinfang nach Gl. (c) und für Ionenpaarbildung nach Gl. (d) zu definieren, wobei $D(AB)$ die Dissoziationsenergie und E die Anregungsenergie (Vibrations- und Rotationsenergie) von A^\ominus ist, die sich z. B. aus der Aktivierungsenergie für Zerfälle ergibt (vgl. Abschnitt 2.2).



Leider besteht selbst in der neuesten Literatur keine Einigkeit über die Vorzeichengebung. Man sollte sich jedenfalls klar machen, daß zur Homolyse von Bindungen Energie aufgewendet werden muß, ebenso für den Prozeß $B \rightarrow B^\ominus$, und daß bei der Bildung stabiler negativer Ionen (A^\ominus) aus A Energie frei wird^{**}.

[*] Definitionen von in der Massenspektroskopie häufig verwendeten Begriffen finden sich in [5].

[**] Umrechnungsfaktoren für Energiegrößen sind: 1 eV = 23.0 kcal = 96.14 kJ.

[*] Prof. Dr. H. Budzikiewicz

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Massenspektrometrie negativer Ionen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung:
[36].

[***] Abkürzungen: EI = Elektronenstoß-Ionisation, CI = Chemische Ionisation, NCI = negative Chemische Ionisation, NI = negative Ionisation, EA = Elektronenaffinität, I = Ionisierungspotential, A = Auftrittspotential.

[****] Siehe hierzu [1] sowie die Konstruktionsangaben für moderne Geräte. Das Problem der hohen negativen Eingangsspannung von Sekundärelektrodenverstärkern, die negative Ionen bei zu geringer Beschleunigungsspannung nicht auf die erste Dynode aufstreffen läßt, ist durch das Vorschalten einer Konversionsdynode, die bei einem Potential von +2–4 kV M^\ominus in $M^\oplus + 2e$ umwandelt, inzwischen auch gelöst.

2.2. Ionisierungsprozesse

2.2.1. Resonanzeinfang ($AB \rightarrow AB^\ominus$)

Resonanzeinfang ist eine Voraussetzung für die Bildung massenspektroskopisch beobachtbarer Molekülionen (AB^\ominus); er ist nur möglich, wenn $EA(AB) > 0$ ist. Dabei wird ein Elektron in ein tiefliegendes unbesetztes Orbital aufgenommen. Der Einfangsquerschnitt, d. h. die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung, kann für organische Verbindungen innerhalb weiter Grenzen (z. B. um einen Faktor von 10^6 zwischen Hexan und CCl_4) schwanken^[7]. Die Möglichkeit des Resonanzeinfangs wird auch bei Elektroneneinfangdetektoren in Gaschromatographen genutzt.

Beim Resonanzeinfang entsteht AB^\ominus als angeregtes Teilchen, wobei die Anregungsenergie mindestens dem Betrag von $EA(AB)$ entspricht. Sofern die Spezies nicht durch Abstrahlung von Überschußenergie^[7] oder – insbesondere bei höherem Druck – durch Stoß deaktiviert werden, kann daher AB^\ominus wieder ein Elektron abgeben (Autoionisation). Dieser Prozeß geschieht bei kleinen Molekülen sehr schnell ($\approx 10^{-13}$ s), bei großen Molekülen, bei denen die Überschußenergie auf viele innere Freiheitsgrade verteilt werden kann, aber langsam genug ($> 10^{-6}$ s), um AB^\ominus massenspektroskopisch zu registrieren. Ist nach Gl. (c) (siehe Abb. 1a) die Anregungsenergie ausreichend groß, so können schließlich Bruchstücke gebildet werden (vgl. Abschnitt 2.2.2). Resonanzeinfang wird in der Regel bei Elektronenenergien von 0 bis maximal 2 eV beobachtet (z. B.

für SF_6 hat die Ionenausbeutekurve ihr Maximum bei 0 eV, und sie fällt bei etwa 0.3 eV wieder auf Null ab).

2.2.2. Dissoziativer Resonanzeinfang ($AB \rightarrow A^\ominus + B$)

Beim Elektroneneinfang wird entweder ein abstoßender (Abb. 1b) oder ein anziehender Zustand von AB^\ominus erreicht, bei welchem die Dissoziationsschwelle mindestens um den Betrag von $EA(B)$ tiefer liegt als die von AB : AB^\ominus zerfällt während der nächsten Schwingungsperiode. Dieser Prozeß wird bei Energien zwischen etwa 2 und 15 eV beobachtet. Die Ionenausbeutekurve für A^\ominus ist gewöhnlich strukturiert (Abb. 2), die Maxima entsprechen unterschiedlichen Anregungszuständen (siehe Abschnitt 3.4.1).

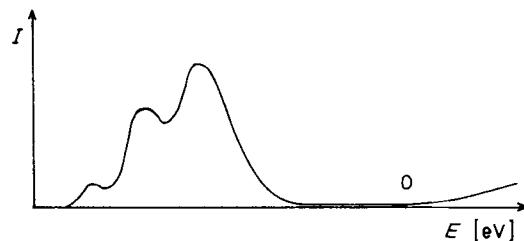


Abb. 2. Typische Ionenausbeutekurve für negative Fragmentionen; I = Ionenstrom.

2.2.3. Ionenpaarbildung ($AB \rightarrow A^\ominus + B^\ominus$)

In den meisten Fällen wird intermediär kein AB^\ominus , sondern ein angeregtes AB^* gebildet, das dann unter Heterolyse dissoziert (Abb. 1c). Ionenpaarbildung tritt bei Energien oberhalb von ca. 15 eV auf (Punkt 0 der Ionenausbeutekurve in Abb. 2).

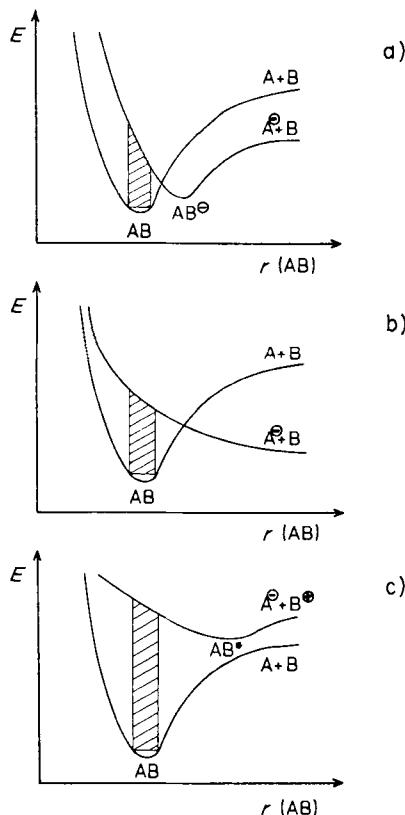


Abb. 1. Typische Potentialkurven für die Bildung negativer Ionen aus zweiatomigen Molekülen. a) Resonanzeinfang, b) dissoziativer Resonanzeinfang, c) Ionenpaarbildung.

3. Elektronenstoß-Ionisierung

3.1. Allgemeines

Aus den Überlegungen in Abschnitt 2.2 folgt, daß Molekülionen (M^\ominus) nur bei niedrigsten Elektronenenergien gebildet werden. Unter den normalen Elektronenstoßbedingungen (70 eV) sollte man daher im NI-Bereich fast nur Fragmentionen erwarten. Die Untersuchung einer Reihe typischer organischer Verbindungen^[8] schien dies zu bestä-

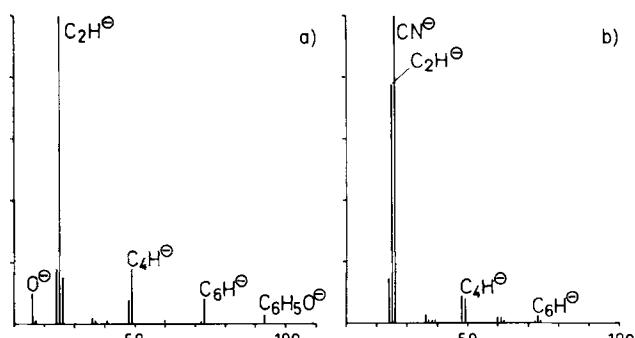


Abb. 3. NI-Spektren von a) Anisol und b) Anilin (CH-4, 70 eV).

[*] Eine Tabelle für die wichtigsten Verbindungsklassen findet sich in [6].

tigen (Abb. 3)^[1], doch gibt es Arbeiten, insbesondere von *Bowie* et al.^[9], in denen von intensiven M^\ominus auch bei 70 eV berichtet wird. Bei Nitrobenzol beobachtet man sogar^[10], daß die relative Intensität von M^\ominus gegenüber NO_2^\ominus beim Erhöhen der Elektronenenergie von nominell 3 auf 20 eV um den Faktor 150 ansteigt. Dieser scheinbare Widerspruch konnte geklärt werden^[11-13]: Bei der Bildung positiver Ionen entstehen thermische Sekundärelektronen (e_s), die ihrerseits zur Bildung von M^\ominus führen [Gl. (e)]. Dadurch wird auch klar, warum die Erzeugung von M^\ominus bei der Energie des Ionisierungspotentials von $C_6H_5NO_2$ einsetzt und die Ionenausbeutekurve von M^\ominus der von M^\oplus entspricht. Als weitere Bestätigung kann die Beobachtung gelten, daß bei Zusatz von SF_6 , das einen großen Einfangquerschnitt für thermische Elektronen hat, die Bildung von M^\ominus bei höheren Elektronenenergien unterdrückt wird. Es handelt sich somit um einen Sekundärprozeß, wofür auch die beobachtete Druckabhängigkeit (siehe folgenden Abschnitt) spricht.



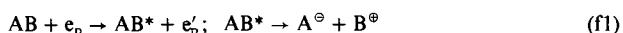
3.2. Abhängigkeit der Spektren von Ionisierungsenergie, Temperatur und Druck

Auf die für die verschiedenen Ionisierungsprozesse typischen Energiebereiche ist bereits in Abschnitt 2.2 hingewiesen worden, auf die Entstehung energieärmer Sekundärelektronen nach Gl. (e) in Abschnitt 3.1. Die besondere Bedeutung der Ionisierungsenergie für den dissoziativen Resonanzeinfang wird in Abschnitt 3.4.1 behandelt.

Da die Anregungsenergie E eines Ions sowohl vom ionisierenden Elektron als auch von der inneren Energie des zu ionisierenden Moleküls stammen kann, ist nach dem in Abschnitt 2 Gesagten mit zunehmender Einlaß- oder Quellentemperatur verstärkte Fragmentbildung zu erwarten; dies wird auch beobachtet^[14].

Komplizierter ist die Druckabhängigkeit der verschiedenen in der Ionenquelle möglichen Prozesse. Hier soll nur auf die Bildungsgeschwindigkeiten von Ionen eingegangen werden, nicht aber auf deren weitere Reaktionen. Bei höheren Drücken kann es z. B. durch Ion-Molekül-Reaktionen dazu kommen, daß der Ionenstrom vom Probendruck unabhängig wird. Diesen Zustand nutzt man gelegentlich, um besser reproduzierbare Spektren zu erhalten^[14].

Am einfachsten sind die Verhältnisse bei der Ionenpaarbildung, da (siehe Abschnitt 2.2.2) die Elektronen nur Energie zur Anregung des Moleküls liefern (AB^*), dessen Bildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Bildungsgeschwindigkeit von A^\ominus und damit die Intensität des Ionenstroms ist linear abhängig vom Probendruck und der Dichte der emittierten Primärelektronen N_{e_p} [Gl. (f)].



$$\frac{d[A^\ominus]}{dt} = k[AB] N_{e_p} \quad (f2)$$

[*] Der Vorschlag, Massenspektren negativer Ionen (Negativspektren, NI-Spektren) in „Eiszapfenform“ (Massenskala oben, Intensitäten nach unten) darzustellen [8], ist in der Folgezeit nur von wenigen Autoren aufgegriffen worden und soll daher hier nicht weiter verfolgt werden.

Für den dissoziativen Einfang gilt bei niedrigen Drücken und Elektronenenergien, wo Primärelektronen die Bildung von AB^\ominus hervorrufen, Gl. (f2) analog. Bei höheren Drücken und Elektronenenergien, wo Einfang von Sekundärelektronen [Gl. (e1)] erfolgt, deren Zahl nach Gl. (g1)^[1] ebenfalls eine Funktion des Druckes von AB ist, beobachtet man nach Gl. (g2) quadratische Druckabhängigkeit. Ähnliche Überlegungen gelten auch für abgebremste Primärelektronen e'_p .

$$Ne_s = k' \cdot Ne_p \cdot [AB] \quad (g1)$$

$$\frac{d[A^\ominus]}{dt} = k' \cdot Ne_s \cdot [AB] = k \cdot Ne_p \cdot [AB]^2 \quad (g2)$$

Für den Resonanzeinfang von e_p zu AB^\ominus gilt Gl. (f2), für den von e_s Gl. (g2) analog. Haben die Molekulanionen jedoch nur eine genügend hohe Lebensdauer, wenn sie durch Zweierstoß desaktiviert werden, dann ergibt sich nach Gl. (h1) wieder quadratische Abhängigkeit vom Druck. Werden bei hoher Primärelektronenenergie Sekundärelektronen eingefangen, so geht infolge Hinzunahme von Gl. (g1) der Druck mit der 3. Potenz ein [Gl. (h2)].

$$2AB + e_p \rightarrow AB^\ominus + AB^* : \frac{d[AB^\ominus]}{dt} = k \cdot Ne_p \cdot [AB]^2 \quad (h1)$$

$$\frac{d[AB^\ominus]}{dt} = k \cdot Ne_p \cdot [AB]^3 \quad (h2)$$

Wird der Druck so hoch, daß der Desaktivierungsschritt nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend ist, nimmt der Exponent wieder um eins ab (pseudo-($n - 1$)-te Ordnung). Natürlich gibt es in Zwischenbereichen gebrochene Ordnungen – wie auch Meßergebnisse zeigen^[15].

Gerade dieser Abschnitt wurde ausführlicher behandelt, da er die gegenüber positiven Ionen bedeutend kritischere Abhängigkeit der Spektren von instrumentellen Parametern erklärt. Wenn es nicht gelingt, Versuchsbedingungen zu finden, bei denen einzelne Prozesse ausgesondert werden (vgl. Abschnitt 3.4), erhält man zufällige Spektren, die kaum reproduzierbar sind.

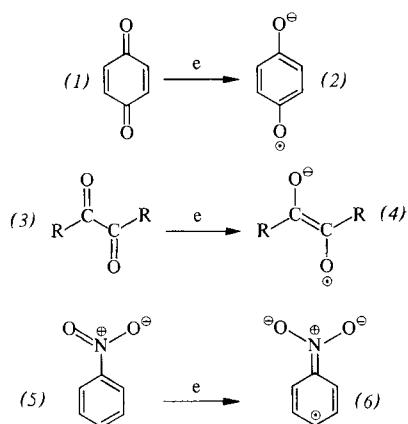
3.3. Stabilität des Molekulanions^[16]

Die Frage nach den strukturellen Voraussetzungen für die Existenz langlebiger Molekulanionen hat eine Reihe von Untersuchungen und Überlegungen angeregt. Notwendig ist sicher ein energetisch möglichst tiefliegendes unbesetztes Orbital (dies erklärt, warum z. B. von Alkanen keine stabilen M^\ominus zu erwarten sind). Der Versuch, die Wahrscheinlichkeit des Auftretens langlebiger Molekulanionen mit in der Gasphase gemessenen Dipolmomenten zu korrelieren^[17], hat sich in diesem Zusammenhang als nicht brauchbar erwiesen: Aus Aceton ($\mu = 2.84$ D) erhält man kein^[8], aus *p*-Benzochinon ($\mu = 0$ D) ein intensives M^\ominus ^[18].

[*] Gl. (g1) gilt für einen stationären Zustand, bei dem der Einfang von nach Gl. (e1) gebildeten e_s in der Reaktion $AB + e_s \rightarrow AB^\ominus$ [Gl. (e2)] von $[AB]$ unabhängig, d. h. der Einfangsschritt nicht geschwindigkeitsbestimmend ist:

$$\frac{dNe_s}{dt} = k_p \cdot [AB] \cdot Ne_p - k_s \cdot Ne_s = 0$$

Insbesondere durch Ergebnisse von *Bowie* et al., ergänzt durch die theoretischen Arbeiten von *Christophorou* et al., ist klar geworden, daß intensive Molekülionen dann zu erwarten sind, wenn nach Elektroneneinfang Mesomeriestabilisierung über π -Systeme möglich ist. Typische Beispiele sind: Chinone wie (1)^[18-21], einfache Diketone wie (3)^[18] und deren Monoxime^[22] sowie Verbindungen wie Maleinsäureanhydrid und dessen Derivate^[23], Nitroarene wie (5)^[24,25] und verwandte Systeme wie Arylazoxyverbindungen^[26], Aryl-SO₂-X-Verbindungen^[27] und hochkonjugierte Nitrile^[28,29].



Substituenteneinflüsse sind insbesondere bei Nitroarenen untersucht worden. Es scheinen hierbei weniger mesomere als induktive Effekte (abgesehen von möglichen *ortho*-Effekten bei der Fragmentierung^[30]) eine Rolle zu spielen^[31,32].

Mesomere Stabilisierung durch ein aromatisches System ist in vielen Fällen notwendig: Bei aliphatischen Nitroverbindungen^[33] und Ketonen^[34] wurde kein M^\ominus beobachtet, wohl aber bei C₆H₅NO₂ und bei Benzophenon^[34].

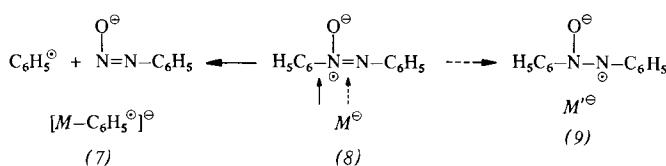
Den eben besprochenen Gruppen kann man noch Phosphorsäure-Derivate^[35] und Thiocarbonsäureester^[36] zurechnen. Wie weit hierbei unbesetzte d-Orbitale eine Rolle spielen, und ob diese für die Bildung stabiler M^\ominus ausreichen, muß offenbleiben. Sind für eine abschließende Diskussion bei Schwefel-Verbindungen^[18,37-39] noch nicht genügend Daten vorhanden, so trifft dies für Verbindungen mit anderen Heteroatomen wie Silicium^[40] noch mehr zu. Stabile Anionen können auch von unsubstituierten Aromaten^[41] und fluorierten Kohlenwasserstoffen^[42] erhalten werden. Eine besondere Gruppe bilden schließlich die Metallkomplexe, bei denen das Elektron vom Metallkation durch Wertigkeitsänderung aufgenommen werden kann (Abschnitt 3.4.3).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß – abgesehen von Chinonsystemen und Metallkomplexen – nur bei Nitrobenzol-Derivaten mit Sicherheit intensive M^\ominus zu erwarten sind; deshalb wurden Nitrobenzoësäure-Derivate für die Analyse von Alkoholen^[43] sowie von Aminosäureestern^[44] vorgeschlagen. Auf die Bedeutung der NI-Massenspektroskopie in der Sprengstoffanalytik ist hingewiesen worden^[45].

3.4. Fragmentbildung

3.4.1. Allgemeine Überlegungen

Es hat im Laufe der Jahre nicht an Versuchen gefehlt, aus der Vielzahl der Beobachtungen über die Fragmentierung negativer Ionen allgemeine Regeln abzuleiten. Ein Versuch^[46], das Konzept der lokalisierten Ladung auch auf Molekülionen zu übertragen, führte zu einem Satz von ziemlich allgemein gehaltenen Regeln („langsame Elektronen werden bevorzugt am positiven Ende eines Dipols angelagert“; „wird durch Überschußenergie unter Paarung von Elektronen eine zum negativen Zentrum benachbarte π -Bindung gespalten, (8)→(9), so wird M^\ominus stabilisiert, erfolgt Spaltung einer σ -Bindung, (8)→(7), kommt es zu rascher Fragmentbildung“ usw.).



Zwei Beobachtungen waren Voraussetzung für eine etwas detailliertere Diskussion: a) Es gibt exotherme Prozesse $AB \rightarrow A^\ominus + B$, die einer Aktivierungsenergie bedürfen^[47,48]; b) eine bedeutende Rolle spielen Orbitalsymmetrievergleichungen^[48,49]. Dies führt z. B. dazu, daß die Bildung von Cl[−] aus C₆H₅Cl[−] im niedrigsten angeregten Zustand nicht der einfachen Umkehr der Annäherung von Cl[−] an C₆H₅[−] entspricht, da das niedrigste unbesetzte Orbital von C₆H₅Cl ein π^* -Orbital des Arens ist, bei C₆H₅[−] das ungepaarte Elektron sich jedoch in einem σ -Orbital befindet. Dissoziation muß daher entweder aus einem Zustand, bei dem sich das zusätzliche Elektron in einem freien Orbital des Cl befindet (verlangt höhere Anregung)^[7], oder nach Umorientierung (z. B. durch Zweierstoß) erfolgen^[48]. So kommt es, daß bei unterschiedlichen Ionisierungsenergien verschiedene Massenspektren erhalten werden (vgl. die strukturierten Ionenausbeutekurven, Abschnitt 2.2.2). Man erhält z. B. aus CH₃SCH₃ bei 1 eV nur CH₃S[−]-Ionen, bei 4.5 eV S[−]- und CH₃[−], aber keine CH₃S[−]-Ionen, bei 7.5 eV alle drei Sorten von Ionen usw.^[49]. Weitere Beispiele finden sich in einem Übersichtsartikel^[50]. Basierend auf diesen Ergebnissen haben *Khvostenko* et al. einige Regeln formuliert^[51], die hier in etwas erweiterter und kommentierter Form wiedergegeben werden sollen:

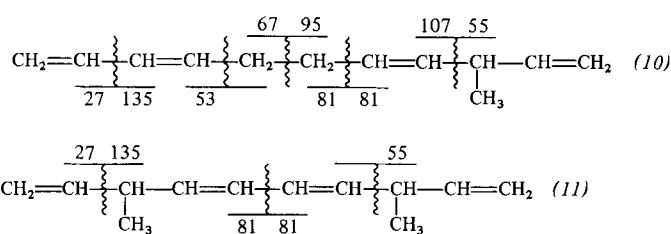
1) Während im Bereich positiver Ionen jedes Fragment die Ladung tragen kann, ist hierfür im NI-Bereich positive EA Voraussetzung. Darum werden z. B. bei Azoverbindungen keine N[−]- oder N₂[−]-Ionen gebildet. Ebenso beobachtet man keine C₂H₅[−]-Ionen (auch wenn [M-C₂H₅][−] auftritt); Anionen, die durch einfachen Bruch einer nichtaktivierten σ -Bindung einer längeren Alkylkette entstehen müßten, fehlen in der Regel.

[*] Unter Verwendung der in [47] und [48] angegebenen Werte EA(Cl)=3.7 eV, D(C₆H₅Cl)=2.9 eV ist die Bildung von Cl[−] nach Gl. (c) mit -0.8 eV exotherm, es wird jedoch eine $E_{akt}=0.76$ eV gefunden.

2) Unter sonst gleichen Voraussetzungen geht die Bildungswahrscheinlichkeit von Anionen etwa parallel mit *EA* der entsprechenden ungeladenen Teilchen. Dies führt zu den oft beobachteten hohen Intensitäten von Halogen[⊖], CN[⊖], O[⊖], HC≡C[⊖] etc. (vgl. Abb. 3).

3) Die Orbitalsymmetrien von Tochter- und Mutterion müssen korrelierbar sein. Unterschiedliche Massenspektren bei verschiedenen Anregungsenergien erhält man allerdings nur, wenn man mit monoenergetischen Elektronen arbeitet. Ansonsten (Glühkathode, Sekundärelektronen nach Gl. (e1)) kommt es zu einer Überlagerung der Zerfälle aus den verschiedenen Anregungszuständen, deren jeweilige Bedeutung von der Energieverteilung der Elektronen abhängt.

4) Aus der Tatsache, daß bei Anionen Autoionisation (Emission von e) mit der Bruchstückbildung konkurriert, folgt, daß Zerfallsreaktionen, die mit hoher Geschwindigkeit ablaufen (insbesondere einfache Bindungsspaltung), gegenüber z. B. komplexeren Umlagerungen bevorzugt sind. Der Anteil an Umlagerungen nimmt zu mit der Lebensdauer des zerfallenden Ions (vgl. Abschnitt 2.2.1). Dies gilt in gleicher Weise für Molekül- wie für Fragment-Ionen. Bei Negativspektren sollte daher eher eine einfache Korrelation mit der Struktur des Substratmoleküls möglich sein. Als Beispiel wird das Paar 9-Methylundeca-1,3,7,10-tetraen (10) und 3,8-Dimethyldeca-1,4,6,9-tetraen (11) angeführt, deren Positivspektren sich fast nicht voneinander unterscheiden. Im NI-Bereich (Abb. 4) lassen sich alle Fragmente durch einfache Bindungsbrüche erklären. Entsprechend findet sich im Negativspektrum von 1-Hepten ein Ion bei *m/z*=27 (CH₂=CH[⊖]), das bei 2-Hepten fehlt^[52].



5) Die Tatsache, daß Autoionisation auftreten kann und somit nur relativ energiearme Ionen eine für die Registrierung ausreichend hohe Lebensdauer haben (> 10⁻⁶ s), führt zu einem wichtigen Unterschied zu den bei positiven Ionen beobachteten Fragmentierungsprozessen: Es werden insbesondere Ionen gebildet, deren Entstehung möglichst viel Anregungsenergie verbraucht. So liefert 1,2-Diphenylethan (12) C₆H₅CH=CH[⊖]; dies Ion fehlt jedoch im Spektrum von 1,2-Diphenylethylen (14), obwohl es hier durch einfachen Bindungsbruch entstehen könnte; vielmehr wird – wieder nach H₂-Eliminierung – H₅C₆C≡C[⊖] gebildet^[51]. Derartige H₂-Abspaltungen werden bei negativen Ionen sehr häufig beobachtet.

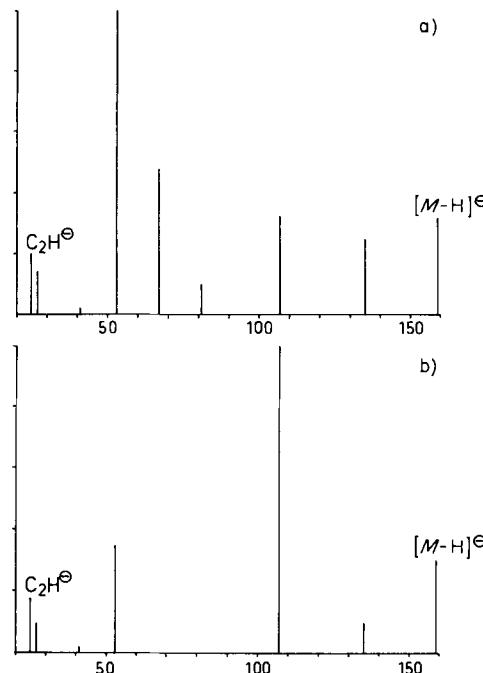
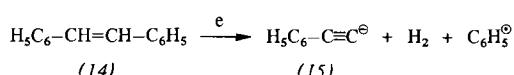
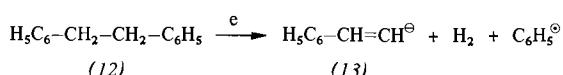


Abb. 4. NI-Spektren von a) 9-Methylundeca-1,3,7,10-tetraen und b) 3,8-Dimethyldeca-1,4,6,9-tetraen (MKh 13-03, 2.5-8 eV) (nach [59]).

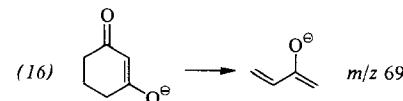
Die skizzierten Regeln erklären eine Reihe wichtiger Beobachtungen:

a) Bei 70 eV-Spektren von Verbindungen, die keine stabilen Molekülionen bilden, beobachtet man häufig nur „Molekülschrott“, d. h. besonders stabile Spezies wie Acetylid-Ionen (C₂[⊖], C₂H[⊖], C₄H[⊖] usw.) oder O[⊖], CN[⊖], NO₂[⊖] usw. (Abb. 3)^[8].

b) Insbesondere bei Verwendung energieärmerer Elektronen (siehe Abschnitt 3.4.2) wird häufig anstelle von M[⊖] ein [M-H][⊖] beobachtet (Abb. 4). Die relativ hohe Dissoziationsenergie von z. B. C—H- und O—H-Bindungen und die hohe EA der entstandenen Anionen erklären dies.

c) Bildet eine Verbindung ein stabiles M[⊖], so kann – wenn überhaupt – mit strukturspezifischen (auch durch Umlagerungsreaktionen entstandenen) Fragmenten gerechnet werden; „Molekülschrott“ tritt kaum auf (vgl. Abb. 7). Für solche Ionen gilt auch am ehesten die immer wieder zitierte Regel^[24], (entsprechend der „even electron rule“ für positive Ionen^[53]), daß nicht zwei Radikale nacheinander abgespalten werden; es ist jedoch eine Reihe von Ausnahmen (z. B. *p*-Methylbenzoësäuremethylester, siehe Abschnitt 3.4.3) bekannt^[18, 54].

Ein Vergleich von Biacetyl, 1,2- und 1,3-Cyclohexandion möge zur Illustration dienen^[18, 39]: Bei Biacetyl ist die negative Ladung – wie in (4) angedeutet – gut stabilisiert (Abschnitt 3.3); es tritt neben M[⊖] nur wenig C₂H[⊖] (*m/z*=25) und HC≡C—O[⊖] (*m/z*=41) auf. 1,3-Cyclohexandion vermag ein resonanzstabilisiertes Enolation (16) zu bilden; demzufolge ist [M-H][⊖] das Hauption (Abb. 5a). 1,2-Cy-



clohexandion hingegen liegt weitgehend als Enol vor, so daß einerseits Resonanzstabilisierung von M^\ominus – wie bei Bi-acetyl – nicht möglich ist und andererseits das Enolat schlechter stabilisiert ist als beim 1,3-Dion. Wenig intensive M^\ominus - und $[M-H]^\ominus$ -Ionen, H₂-Abspaltung aus letztem und intensive Ionen bei $m/z=25$ und 41 sind die Folge (Abb. 5b).

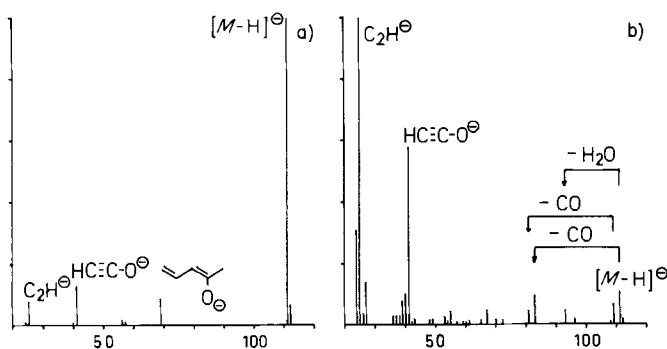


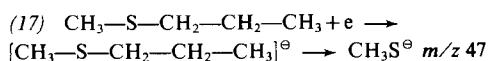
Abb. 5. NI-Spektrum von a) 1,3-Cyclohexandion, b) 1,2-Cyclohexandion (CH-4, 70 eV).

3.4.2. Stabile Molekülionen

Die Bedeutung eines stabilen Molekülionions für gut interpretierbare Negativspektren ist durch die Ergebnisse der Arbeiten von *Bowie* et al. (siehe Abschnitt 3.3) und von *Rullkötter* et al.^[18,39] unterstrichen worden. Wenn unter den üblichen Bedingungen der Elektronenstoßionisation (70 eV, 10^{-4} Pa) keine stabilen Molekülionen erhalten werden^[8], kann man versuchen, durch Veränderungen experimenteller Parameter die Konzentration der thermischen Elektronen zu erhöhen. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten:

1) *Erniedrigung der Elektronenenergie*. Insbesondere die Arbeiten von *Khvostenko* et al.^[50] haben gezeigt, daß mit niedrigen Anregungsenergien charakteristische Negativspektren erhalten werden können. Auch von Naturstoffen (Zucker, Steroide, Glycoside) sind auf diese Weise Spektren mit intensiven $[M-H]^\ominus$ -Ionen (siehe Abschnitt 3.4.1) registriert worden^[55]. Allerdings sind die notwendigen Elektronenenergien (< 10 eV) mit gängigen Massenspektrometern nicht immer zu realisieren; Werte oberhalb von 10 eV bringen gegenüber 70 eV nur den Nachteil geringerer Intensitäten^[39].

2) *Verringerung der Ziehblendenspannung*^[18,39]. Den Einfluß demonstriert Abbildung 6. Während bei 6–8 V (Normaleinstellung für Varian CH-4) aus Methyl-propylsulfid (17) hauptsächlich C_2H^\ominus , S^\ominus und SH^\ominus gebildet werden, treten diese Ionen bei 0 V zugunsten der strukturspezifischen CH_2S^\ominus und CH_3S^\ominus zurück.



3) *Erhöhung des Quellendruckes*. Auch hierbei nimmt die Zahl der energiearmen Elektronen zu, und zwar sowohl von Sekundärelektronen nach Gl. (e1) als auch von abgebremsten Primärelektronen infolge plasmaartiger Entladungen. Durch Druckerhöhung um etwa eine Zehnerpo-

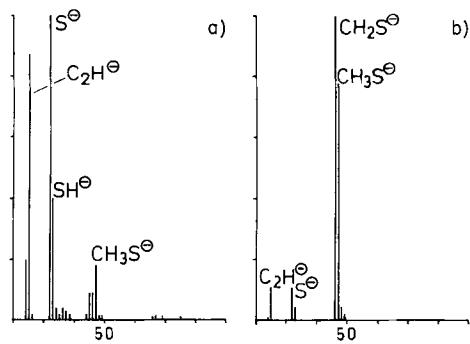


Abb. 6. NI-Spektren von Methyl-propylsulfid (17); Ziehblendenspannung a) 8 V, b) 0 V (CH-4, 70 eV).

tenz wurde so bei Nitrobenzol eine Zunahme der relativen Intensitäten von M^\ominus auf etwa das Zehnfache beobachtet^[10]. Einer Erhöhung des Probendruckes sind bei normalen Elektronenstoßquellen Grenzen gesetzt. Von *Knof* et al. wurde daher eine Ionenquelle konstruiert, die Drücke bis zu 10^{-1} Pa verträgt^[56]. Mit den heute für alle neueren Massenspektrometer kommerziell erhältlichen CI-Quellen sind derartige Umbauten von EI-Quellen jedoch uninteressant geworden. Erhöhung des Substanzdruckes in der Quelle kann zu Ionen-Molekül-Reaktionen führen: So ist für Alkohole, Aldehyde, Säuren, Amine usw. Bildung von Cluster-Ionen der Zusammensetzung $[n \cdot M-H]^\ominus$ ($n=2-4$) beobachtet worden. Auch kann es zur sogenannten Auto-ClI kommen (siehe Abschnitt 3.5) – wie bei der Bildung von $CHCl_4^\ominus$ aus $CHCl_3$. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde vorgeschlagen, den Quellendruck durch Zutritt eines Hilfsgases (N_2 , Ar, H₂, CH₄) zu erhöhen^[57,58]. In jedem Fall befindet man sich hier bereits in einem Grenzgebiet zur CI, wie auch bei den in Abschnitt 3.5 zu diskutierenden Arbeiten *Manfred von Ardennes*.

3.4.3. Spezielle Verbindungsklassen

In diesem Abschnitt ist eine Auswahl von Ergebnissen zusammengefaßt, die eine einfache Struktur-Fragment-Korrelation zulassen. Es bedeutet hierbei: N = Aufnahme unter Normalbedingungen (≈ 70 eV, 10^{-4} Pa), L = niedrige Elektronenenergien, P = erhöhter Quellendruck.

1) Aliphaten und Cycloaliphaten

Olefine: $[M-H]^\ominus$, Bruch der Einfachbindungen; es sind keine eindeutigen Korrelationen zwischen Ionenintensität und Art der gespaltenen Bindung (alkylisch, vinylisch,...) möglich (L)^[52,59].

Alkohole: $[M-H]^\ominus$, $[M-3H]^\ominus$; Fragmente sind nicht eindeutig mit der Struktur korrelierbar. Clusterbildung ist möglich (P)^[56,60].

Ether: RO^\ominus (L)^[52]

Thiole: $[M-H]^\ominus$, S^\ominus , SH^\ominus . Die NI-Massenspektrometrie von Thiolen ist in der Erdölanalytik von Bedeutung. (P)^[60].

Thioether: RS^\ominus , S^\ominus (L)^[49,50]. RS^\ominus wird mit zunehmender Kettenlänge uncharakteristisch (N)^[18,39].

Aldehyde, Ketone: $[M-H]^\ominus$, $HC\equiv C-O^\ominus$, $CH_3COCH_2^\ominus$ oder die entsprechenden Homologen (L)^[50,52]. $[M-H]^\ominus$ (P)^[60].

1,2-Diketone: M^\ominus (vgl. Abschnitte 3.3 und 3.4.1); **1,3-Diketone:** $[M-H]^\ominus$ (N)^[18,34,39].

Säuren: $[M - H]^\ominus$ (P)^[60]. **Dicarbonsäuren** M^\ominus , $[M - H]^\ominus$, $[M - COOH]^\ominus$ und – wenn sterisch möglich – $[M - H_2O]^\ominus$ (N)^[61].

Ester: Bei einigen ungesättigten Estern wurde $[M - H]^\ominus$, CH_3O^\ominus , $^{\circ}CH_2COOCH_3$ sowie $[M - CH_3OH]^\ominus$ beobachtet (L)^[62, 63]. $CH_2(COOC_2H_5)_2$ liefert entsprechend $[M - H]^\ominus$ und $^{\circ}CH_2COOC_2H_5$, (P)^[60]. Dithiocarbonsäuremethylester bilden M^\ominus und $[M - CH_3]^\ominus$ (N)^[36].

Dinitrile: $[M - H]^\ominus$, $^{\circ}CH_2CN$, CN^\ominus (N)^[64].

Nitrite: RO^\ominus , $[M - NO - H_2]^\ominus$, HNO^\ominus (L)^[157].

2) Arene

Unsubstituierte Arene: C_6H_6 liefert $[M - H]^\ominus$, während bei höher anellierten Arenen die Bedeutung von M^\ominus zunimmt. Bei Heteroarenen liegen die Verhältnisse analog (L)^[16, 41, 50, 55, 65]. Insbesondere bei höher anellierten Arenen und Heteroarenen wird M^\ominus , $[M - H]^\ominus$, gelegentlich auch $[M - 2H]^\ominus$ (thermisch) beobachtet (P)^[57, 60, 66, 67].

Alkylarene und -heteroarene: Neben $[M - H]^\ominus$ tritt $[M - C_nH_{2n+1}]^\ominus$ auf, wobei abhängig von der untersuchten Verbindung Aryl $^\ominus$ oder Aryl CH_2^\ominus überwiegt. Für $C_7H_7^\ominus$ werden – je nach Vorläufer – unterschiedliche Strukturen diskutiert. Interessant im Hinblick auf das in Abschnitt 3.4.1 Gesagte ist, daß $C_7H_7^\ominus$ im Spektrum von *tert*-Butylbenzol, aus welchem es sich nur durch Umlagerung bilden könnte, fast fehlt (L)^[50, 68].

Ketone: $[M - H]^\ominus$, $C_6H_5^\ominus$ (beide schwach) bei Acetophenon und dessen Homologen; M^\ominus , $[M - 2H]^\ominus$, $C_6H_5CO^\ominus$, $C_6H_5^\ominus$ von hoher bis mittlerer Intensität bei Benzophenon (N)^[18, 34, 39].

Benzoesäure- und Thiobenzoesäureester: $[M - H]^\ominus$, $[M - R]^\ominus$, $[M - COOR]^\ominus$ und in bedeutendem Ausmaß C_2H^\ominus und C_4H^\ominus bei Benzoesäurealkylestern. $C_6H_5COO^\ominus$ entsteht offenbar durch Ionenpaarbildung. Thioester und Dithioester bilden M^\ominus und $[M - CH_3]^\ominus$ (letzteres Ion hat 100% relative Intensität, wenn eine COSR- zum Unterschied von einer CSOR-Gruppe vorliegt) sowie RS^\ominus (N)^[18, 36], $[M - H]^\ominus$, $[M - COOCH_3]^\ominus$, OCH_3^\ominus , aber auch ein intensives $[M - H - CH_3]^\ominus$ (Abspaltung zweier Radikale!) bei *p*- $CH_3 - C_6H_4 - COOCH_3$ (L)^[54]. Mehrfach ungesättigte aliphatische Ester ergeben komplizierte Spektren^[141, 142].

Chinone: Unsubstituierte Chinone liefern intensive M^\ominus ; Anthrachinonester fragmentieren unter Abspaltung von $^{\circ}R$, $^{\circ}COOR$ und – bei 1-Alkoxykarbonyl-Derivaten infolge eines *ortho*-Effektes – $^{\circ}OR$ (N)^[18, 19].

Nitrobenzol und Derivate (N): Durch das umfangreiche Werk von Bowie et al.^[9] gehören diese Verbindungen zu den am besten untersuchten. Entsprechend ihrer weniger großen allgemeinen Bedeutung soll hier jedoch nur eine beschränkte Auswahl der Ergebnisse präsentiert werden. Generell beobachtet werden neben NO_2^\ominus intensive M^\ominus und $[M - NO]^\ominus$; bei Verbindungen mit *ortho*-Substituenten, die H-Atome enthalten (CH_3 , NH_2 usw.), treten auch („*ortho*-Effekt“^[30]) $[M - OH]^\ominus$ -Ionen auf^[13, 69]. Während *p*-Nitrobenzoesäuremethylester kaum fragmentiert^[18], entstehen bei den Estern längerkettiger Alkohole $O_2N - C_6H_4 - COO^\ominus$ -Ionen^[43]. Wechselwirkung zwischen der NO_2 -Gruppe und einem *ortho*-Substituenten wird auch deutlich bei den isomeren Nitrobenzoesäurephenylestern^[31]: Nur das *o*-Isomer (18) spaltet sehr leicht unter Bildung einer cyclischen Struktur $C_6H_5O^\ominus$ ab (hierfür spricht die nachfolgende Abspaltung von CO_2 (Abb. 7)).

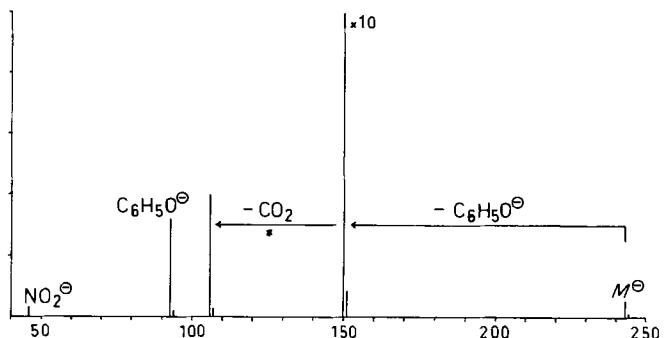
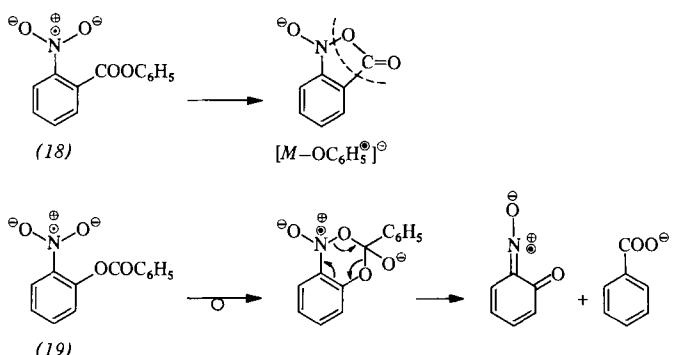


Abb. 7. NI-Spektrum von *o*-Nitrobenzoesäurephenylester (18) (RMU-6D, 70 eV) (nach [31]).

Auch komplexere Umlagerungen werden beobachtet: Während *p*-Nitrophenylbenzoat $[M - C_6H_5CO]^\ominus$ als Hauptfragment bildet, spaltet das *o*-Isomer (19) $C_6H_4NO_2^\ominus$ ab; durch ^{18}O -Markierung wurde nachgewiesen, daß eines der O-Atome in $C_6H_4NO_2^\ominus$ das des Phenols ist. Es ist wieder die Wechselwirkung der benachbarten Gruppen anzunehmen^[31].



Silylverbindungen (N): Bei Benzoesäuretrimethylsilylester ist M^\ominus wenig intensiv, das Haupthon ist $C_6H_5COO^\ominus$. Der analoge *p*-Nitrobenzoesäureester ergibt fast nur M^\ominus ^[18, 70], während für die *m*-Verbindung $[M - (CH_3)_3Si]^\ominus$ das Haupthon ist, und die *o*-Verbindung wieder Besonderheiten, z. B. $[M - (CH_3)_3SiOH]^\ominus$, zeigt^[70]. *ortho*-Effekte beobachtet man auch bei dem Trimethylsilylether von *o*-Nitrophenol^[70].

3) Organometallverbindungen (N)

Bei β -Alkendionaten^[71, 135, 136], Dithiocarbonaten^[72], Salicylaldehyd-Derivaten^[73, 74] und Metallocenen^[75, 76] ist in der Regel M^\ominus und meist auch das Anion des Liganden von hoher Intensität. Weitere Fragmentierung ist häufig von nur geringer Bedeutung, so daß die bei Positivspektren eingehend untersuchte Frage, wieweit Valenzänderungen der Metalle das Fragmentierungsverhalten beeinflussen, hier (noch) nicht weiter untersucht werden kann^[77, 78]. Jedoch wurde die hohe Intensität von M^\ominus bei der Spurenanalyse von Metallen genutzt^[138].

4) Naturstoffe

Nitrobenzamide von Glycin und Alanin geben intensive M^\ominus ; schlechtere Ionenausbeuten werden bei den Trifluoracetaten erhalten. Die Fragmente sind bei den beiden untersuchten Beispielen eher für die derivatisierende Gruppe als für die Aminosäuren charakteristisch. Nach den wenigen vorliegenden Daten sind keine besonderen Vorteile der NI-Technik zu erkennen (N)^[44]. Ähnliches gilt

für die *N*-Acetyl-*p*-nitrobenzylester von Alanin, Valin und Prolin, die intensive $[M - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2]^\ominus$ -Ionen liefern (L)^[79]. Alkylierte Itaconsäureanhydride ergeben intensive M^\ominus ; daneben wird die Abspaltung von Alkylgruppen bei H-Wanderung beobachtet (N)^[23]. Bei acetylierten Diterpenen ist $[M - \text{H}]^\ominus$, der Abbau der Acetoxygruppe und als intensivstes Ion $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ zu beobachten (L)^[80]. Die bevorzugte Bildung der Carboxylationen ermöglicht bei einem *Euonymus*-Diterpen eindeutig, die veresternden Säuren zu identifizieren, so auch das Vorliegen geringer Beimengungen von Homologen (Pfeile in Abb. 8a), die sich auch als Satelliten des $[M - \text{CH}_3\text{CO}]^\ominus$ -Ions zu erkennen geben. Im Positivspektrum (Abb. 8b) fallen die ent-

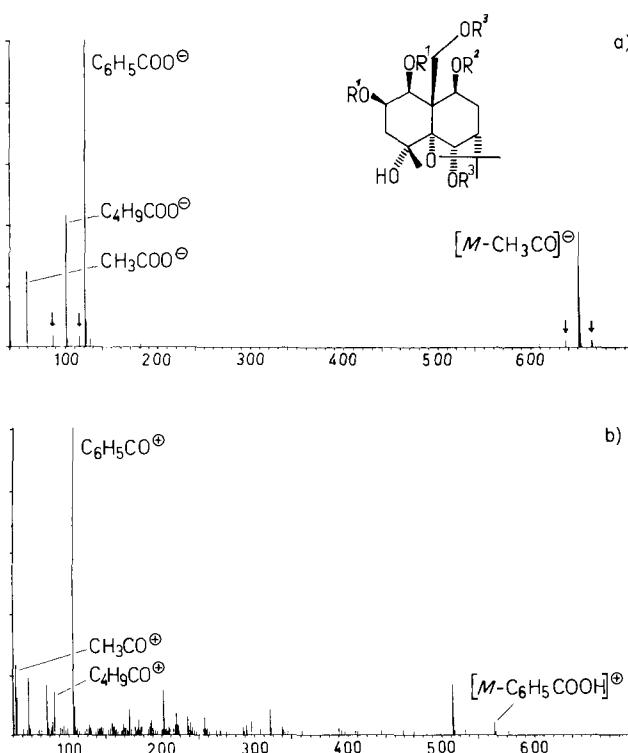


Abb. 8. a) NI-Spektrum von Euolalin (Ester B-5) aus *Euonymus europaeus* (MAT-731, 5 eV). $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{CO}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3\text{CO}$, b) Positivspektrum (MAT-731, 100 eV).

sprechenden RCO^\ominus -Ionen wegen der großen Zahl von Fragmentionen in diesem Bereich nicht auf (L)^[55]. Von einigen Hydroxysteroiden konnten $[M - \text{H}]^\ominus$ -Ionen erhalten werden (L)^[55]. Arabinose liefert $[M - \text{H}]^\ominus$ und als intensivstes Bruchstück $\text{O} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{O}^\ominus$ ($m/z = 71$) (L)^[55]. Zuckeracetate bilden $[M - \text{CH}_3\text{CO}]^\ominus$ (vgl. Abb. 8a) und spalten CH_3COOH sowie CH_2CO (L) ab^[81].

5) Pesticide

Untersucht wurde eine Reihe von Carbamaten aromatischer Hydroxyverbindungen (das Phenolat-Ion erscheint gewöhnlich mit hoher Intensität), einige Thiophosphorsäureester sowie chlorierte Verbindungen (N)^[82].

6) Anorganische Verbindungen

Auch von rein anorganischen Verbindungen kann man NI-Spektren erhalten (auf SF_6 ist in Abschnitt 2.2.1 hingewiesen worden), wenn sie ausreichend flüchtig sind und ihre EA positiv ist. Derartige Untersuchungen haben aber in der Regel weniger Bedeutung für die Analytik als für die Bestimmung physikalischer Größen^[162].

3.5. Das Werk *Manfred von Ardenne*

Viele Jahre kam der größte Teil der für Strukturuntersuchungen organischer Moleküle relevanten Negativspektren aus dem Forschungsinstitut Dresden-Weißen Hirsch. In dem von *Manfred von Ardenne* konstruierten Gerät werden Primärelektronen durch Stöße mit Ar bei einem Druck von ca. 1 Pa des größten Teils ihrer Energie beraubt. Die so erzeugten thermischen Elektronen führen zu M^\ominus oder (häufiger) $[M - \text{H}]^\ominus$ -Ionen, die dann oft in charakteristische Bruchstücke zerfallen. Vor Einführung der Felddesorptions-Massenspektrometrie bot das Ardennesche Gerät die einzige Möglichkeit, brauchbare Spektren schwerflüchtiger Verbindungen zu erhalten. Dieses Verfahren spielte eine wichtige Rolle bei den Arbeiten *Reichsteins* über Cardenolidglycoside. Die Literatur bis 1968 ist in^[83] zusammengefaßt, so daß hier ein kurzer Überblick sowie ein Hinweis auf neuere Arbeiten genügt. Vom Ardenne-Typ scheint nur ein Gerät in Dresden zu existieren. Dennoch können viele der Ergebnisse als Grundlage für Untersuchungen mit der CI-Massenspektrometrie dienen; in einigen Bereichen sind sie geradezu Pionierarbeit für diese Technik (siehe Abschnitt 4).

Sofern es sich um reine Elektronenanlagerungsspektren handelt (siehe auch Abschnitt 4.2.1), ergänzen die Befunde die in Abschnitt 3.4.3 skizzierten Ergebnisse: Arene liefern $[M - \text{H}]^\ominus$ und (mit zunehmender Zahl von Ringen an Bedeutung zunehmend) M^\ominus . Säuren geben $[M - \text{H}]^\ominus$; es kann aber auch zur Fragmentbildung kommen (so zeigt Phenylessigsäure als Hauption $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\oplus$); bei Estern kann man stets neben $[M - \text{H}]^\ominus$ RCOO^\ominus und $\text{R}'\text{O}^\ominus$ erwarten, wobei die relativen Intensitäten variieren (bei Butylbutyrat ist das Verhältnis Carboxylat- zu Alkoholat-Ion etwa 3 : 1; bei Ethylbenzoat überwiegt das Carboxylat-, bei Phenylbenzoat das Alkoholat-Ion beträchtlich). Es werden aber auch kompliziertere Fragmente – wie $[M - 29]^\ominus$ aus Butylbutyrat – beobachtet; aliphatische Alkohole liefern $[M - \text{H}]^\ominus$ und intensive $[M - 3\text{H}]^\ominus$, Ketone $[M - \text{H}]^\ominus$. Die drei isomeren Nitrobenzoësäuren geben stark voneinander differierende Negativspektren (p : $[M - \text{NO}]^\ominus$, $[M - \text{HNO}_2]^\ominus$; m : $[M - \text{OH}]^\ominus$; o : Kombination der Spektren von m und p).

Wichtig sind auch die Untersuchungen von Naturstoffen. M^\ominus oder $[M - \text{H}]^\ominus$ erscheint in der Regel mit hoher Intensität. Steroidglycoside verlieren die Zuckerreste unter Bildung von Alkoholat-Ionen^[83]; Ester verhalten sich wie oben angegeben^[83, 84], Gibberelline spalten H_2O , HCOOH und CO ab, zeigen aber wenig Skelettfragmentierung^[85], Aminosäuren liefern $[M - \text{H}]^\ominus$, $[M - \text{R}]^\ominus$ und R^\ominus ^[86]. Auch Glucoseester^[87], Terpene^[133] und Flechteninhaltsstoffe^[134] sind eingehend untersucht worden.

von Ardenne studierte systematisch das Auftreten von Ionen-Molekül-Reaktionen^[83] – ein Problem, das auch für CI-Massenspektrometrie relevant ist (einige dieser Prozesse werden eingehender in Abschnitt 4 diskutiert). Molekülien reagieren entweder mit Restgasen (H_2O , O_2) oder mit nicht-ionisierten Molekülen derselben Substanz (Auto-CI). Die wichtigsten Prozesse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Anscheinend werden Spuren von Halogenverbindungen sehr leicht in der Quelle zurückgehalten, so daß auch bei

Tabelle 1. Durch Ionen-Molekül-Reaktionen entstandene Ionen im Molekülbereich; Ionisation mit durch Hilfsgas abgebremsten Elektronen.

Ion	Verbindungsklasse	Anmerkungen
$[M+OH]^\ominus$	Alkane, Cycloalkane	einziges Ion im Molekülbereich
$[M+O]^\ominus$	Alkene	
$[M-H+O]^\ominus$	Arene	
$[M-2H+O]^\ominus$	Kohlenwasserstoffe	
$[M+14]^\ominus$	Verbindungen mit allylischen CH_2 -Gruppen	(kann homologe Verbindungen vortäuschen!)
$[85]^\ominus$		[85]
$[nM-H]^\ominus$	Alkohole, Säuren	vgl. Abschnitt 3.4.2
$[M+CF_3]^\ominus$	Trifluoracetate	
$[M+Cl]^\ominus$	Chlorverbindungen	[88], siehe Text

späteren Messungen mit $[M+Cl]^\ominus$ -Ionen gerechnet werden muß^[83]. Alle diese Reaktionen können sich bei der Analyse unbekannter Substanzen unangenehm auswirken.

4. Chemische Ionisation (CI)

4.1. Allgemeines

Das CI-Prinzip ist in^[89], die Instrumentation in^[90] eingehend beschrieben. Das Reaktandgas kann drei Funktionen haben:

- 1) Abbremsen der Primärelektronen zu thermischen Elektronen.
- 2) Ladungsübertragung; dies setzt voraus, daß EA (Reaktandgas) $< EA$ (Substanz) ist.
- 3) Echte CI; dabei findet eine chemische Reaktion zwischen einem Ion des Reaktandgases und einem Molekül der zu untersuchenden Substanz statt.

Die Prozesse 1) und 2) führen zu Resonanzefang mit oder ohne Dissoziation. Hierher gehören auch die Ergebnisse von *Ardennes* (Abschnitt 3.5) und die Möglichkeit, durch Zusatz eines Hilfsgases den Quellendruck zu erhöhen^[57, 58] (Abschnitt 3.4.2). Aus rein praktischen Gründen werden in diesem Abschnitt die Arbeiten zusammengefaßt, die mit kommerziell erhältlichen CI-Quellen durchgeführt worden sind.

Ähnlich wie bei Arbeiten mit EI-Quellen (siehe Abschnitt 3.2) spielen auch bei CI instrumentelle Parameter eine Rolle. Probleme, die CI im allgemeinen betreffen, wie der Einfluß der Repellerpotentiale auf die Verweilzeit in der Quelle, optimaler Reaktandgasdruck usw., sollen hier nicht weiter behandelt werden (siehe hierzu^[89, 90] und dort angegebene Literatur). Für die Quellentemperatur gilt auch hier, daß mit steigender Temperatur der relative Anteil von M^\ominus und Quasi- M^\ominus abnimmt und Fragment-Ionen zunehmen oder überhaupt erst auftreten^[83, 91]. Dies kann in Extremfällen dazu führen, daß Quasi- M^\ominus nur bei kalter Ionenquelle gebildet werden, z. B. $[M+OH]^\ominus$ bei Alkanen (siehe Abschnitt 4.2.4)^[55]. Bedingt durch den hohen Reaktandgasdruck (bis zu 10^2 Pa) werden Prozesse wie die Bildung energieärmer Elektronen und die Stoßdesaktivierung angeregter Ionen fast nur durch Reaktandgasmoleküle erfolgen, d. h. Gl. (g1) und (h1) spielen keine Rolle mehr. Man wird in erster Näherung somit eine lineare Abhängig-

keit der Ionenausbeute vom Substanzdruck erwarten können (vgl. aber Abschnitt 4.3).

4.2. Spezifische Reaktandgase

4.2.1. Bildung energieärmer Elektronen (CH_4 , $i-C_4H_{10}$, NH_3 , H_2 , seltener CH_2Cl_2)

(Vgl. hierzu Abschnitt 3.5 und^[57, 58] sowie Abschnitt 4.2.2 bezüglich H^\ominus und 4.2.3 bezüglich CH_2Cl_2 .)

Generell können die Ergebnisse von *Ardennes* (Abschnitt 3.5) weitgehend übernommen werden. Untersuchungen mit CH_4 und $i-C_4H_{10}$ ^[55] haben ergeben, daß Alkane keine M^\ominus -Ionen liefern, wohl aber Benzil, daß Ester zu den Carboxylat-Ionen fragmentieren, daß Nitroarene sich verhalten, wie es nach den Ergebnissen von *Bowie* et al. (Abschnitt 3.4.3) zu erwarten war usw. Für Oligosaccharide werden mäßig intensive M^\ominus ^[92], für Gallensäuren $[M-H]^\ominus$ und daraus Abspaltung von Wasser angegeben^[93]. Erste Ergebnisse^[55] deuten darauf hin, daß durch unterschiedliche Reaktandgase auch Elektronen mit unterschiedlicher Energieverteilung erhalten werden. So wird für eine Chlorverbindung (Aldrin) berichtet^[94], daß bei Verwendung von $i-C_4H_{10}$ in etwas geringerem Ausmaß Fragmente entstehen als bei CH_4 . Hier sind noch systematische Untersuchungen notwendig.

Wegen ihrer Bedeutung als Pesticide, aber auch infolge der Katastrophe von Seveso, wurden chlorierte Cycloaliphäten und Arene besonders eingehend bearbeitet^[91, 94-96]. M^\ominus -Ionen (gelegentlich auch $[M-H]^\ominus$) werden fast immer beobachtet. Verlust von Cl, HCl und Kombinationen davon sind die wichtigsten Fragmentierungsreaktionen. Bei Ethern beobachtet man RO^\ominus , häufig aber erst bei höheren Quellentemperaturen. Durch Auto-CI bildet sich $[M+Cl]^\ominus$ (bei Verwendung von CH_2Cl_2 etwas unterdrückt, da dieses die höhere Affinität für Cl^\ominus zu haben scheint; es entsteht $CH_2Cl_3^\ominus$ auf Kosten von $[M+Cl]^\ominus$ ^[94]), in geringem Maße auch $[M+Cl_3]^\ominus$. Spuren von O_2 und/oder H_2O (vgl. Abschnitt 3.5) in der Quelle führen zu nucleophilem Ersatz von Cl durch O^\ominus ($[M-Cl+O]^\ominus = [M-19]^\ominus$ und $[M-HCl-Cl+O]^\ominus = [M-55]^\ominus$), und zwar bei Verwendung von CH_4 stärker als bei $i-C_4H_{10}$ ^[94]. Da die Intensitäten dieser Ionen schlecht reproduzierbar sind, wurde vorgeschlagen, dem Reaktandgas (CH_4) etwas O_2 zuzusetzen^[91, 96], um so konstante Verhältnisse zu erreichen. Bei Verwendung von Kohlenwasserstoff-Reaktandgasen wird gelegentlich Anlagerung von Alkylresten beobachtet ($[M+CH_3]^\ominus$, $[M+C_2H_5]^\ominus$, $[M-H+CH_3]^\ominus$). Da entsprechende Ionen (CH_3^\ominus , $C_2H_5^\ominus$) im Plasma nicht auftreten, wird eine Alkylierung vor der Ionisation angenommen^[55, 139, 140, 163].

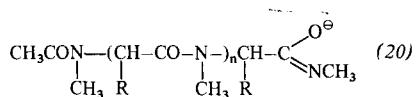
Untersucht wurde auch eine Reihe alkylsubstituierter cyclischer Pharmaka (Phenothiazine, Barbiturate und andere)^[97-100, 156]. Während bei Verwendung von N_2 ^[97], NH_3 ^[98] und $i-C_4H_{10}$ ^[156] in der Regel $[M-H]^\ominus$ -Ionen beobachtet werden, können bei CH_4 ^[98] durch H^\ominus -Übertragung auch intensive $[M+H]^\ominus$ -Ionen entstehen (siehe Abschnitt 4.2.2). Wichtige Fragmente bilden sich immer durch Abspaltung ganzer Seitenketten, und zwar größerer Ketten bevorzugt vor kleineren und ungesättigter vor gesättigten.

Von einer Reihe von Chelaten wird berichtet, daß in der Regel M^\ominus (oder $[M-H]^\ominus$) sowie das Ligand anion gut zu

erkennen sind^[163]. Des weiteren sind mehrere Derivate von primären Aminen untersucht worden^[155].

4.2.2. Säure-Base-Reaktionen

Eine Reihe von Reaktandgasen liefern Anionen, die in einer Säure-Base-Reaktion H^\ominus von einem anderen Molekül abstrahieren können. Als Reagens-Anion kann man z. B. CH_3O^\ominus verwenden (erhältlich aus einem Reaktandgasgemisch von CH_4 mit etwa 0.1% CH_3ONO), das Ketone mit α -H-Atomen angreift, wobei sich intensive $[M-H]^\ominus$ -Ionen bilden. Beschrieben wird auch ein acetylierter Tripeptidester, der mit CH_3O^\ominus neben $[M-H]^\ominus$ -Ionen solche vom Typ (20) bildet^[97].



Bei Verwendung von H_2 als Reaktandgas^[101, 102] kann man die stärkere Base H^\ominus erhalten. Ketone, Säuren und Ester mit α -H-Atomen, Säuren, Amine, Alkohole und Phenoole liefern $[M-H]^\ominus$; Fragment-Ionen sind von geringer Intensität oder fehlen ganz, wenn nicht besonders gut stabilisierte Spezies wie $RCOO^\ominus$ aus Estern gebildet werden können. Aus Nitroarenen entstehen M^\ominus . Verbindungen, die keine stabilen M^\ominus - oder $[M-H]^\ominus$ -Ionen bilden können (z. B. aliphatische Ether), liefern intensive Fragmente (z. B. RO^\ominus und $R-O-CH_2^\ominus$).

H^\ominus kann jedoch auch als nucleophiles Reagens an Moleküle addiert werden. So ergeben Ketone $[M+H]^\ominus$ -Ionen insbesondere, wenn α -H-Atome fehlen (z. B. Benzophenon)^[102]. Angemerkt sei hier, daß H^\ominus auch aus CH_4 (bei 10 eV)^[97] und $i-C_4H_{10}$ ^[94] entstehen kann; $[M+H]^\ominus$ -Ionen dürfen bei Verwendung dieser beiden Gase (siehe Abschnitt 4.2.1) auf diesem Weg gebildet werden.

H^\ominus reagiert mit Spuren von H_2O zu OH^\ominus , das seinerseits zu den intensiven $[M+OH]^\ominus$ und $[M+H_2O+OH]^\ominus$ ($[M+35]^\ominus$) führt (insbesondere bei Alkoholen und Ketonen; vgl. die Clusterbildung $[ROH_n+RO]^\ominus$, Abschnitt 3.4.1). Für 1-Pentanol wird $[M-H]^\ominus$ (15%), $[M+OH]^\ominus$ (44%) und $[M+H_2O+OH]^\ominus$ (40%) angegeben^[102]. Durch Zusatz von CH_3NO_2 , CH_3COCH_3 , $C_6H_5CH_3$, C_2H_2 , CH_3CN , Cyclopentadien usw. zum Plasma von H^\ominus oder CH_3O^\ominus bis zum Verschwinden dieser Ionen kann eine Reihe schwächerer basischer Reaktandgas-Ionen erzeugt werden^[97, 101]. Über die praktische Bedeutung dieser in ihrer Stärke abgestuften Basen liegen jedoch noch keine Ergebnisse vor.

4.2.3. Cl^\ominus und F^\ominus als Plasma-Ionen

CH_2Cl_2 liefert Cl^\ominus und daneben etwas HCl_2^\ominus und $CH_2Cl_3^\ominus$. Das Mengenverhältnis der drei Ionen variiert stark mit Druck und Temperatur. Ziemlich konstante Werte erhält man bei ca. 100 Pa und 210°C ^[103]. Intensive $[M+Cl]^\ominus$ -Ionen entstehen bei Verbindungen, die starke Wasserstoffbrücken bilden können (Säuren, Amide, Aminosäuren, aromatische Amine und Phenole^[103], aber auch Polyole^[104] und Thiophosphorsäureester^[137]).

Aliphatische Amine und Alkohole bilden $[M+Cl]^\ominus$ -Ionen von nur geringer Intensität, ebenso Ketone, Ester und Ether, für die Angriff von Cl^\ominus an ein substituiertes C-Atom und Bildung von Strukturen, die den S_N -Übergangszuständen ähneln, diskutiert werden. Für diese Gruppe hat Cl^\ominus als Reaktand-Ion wenig Bedeutung. Gar nicht erfaßt werden Kohlenwasserstoffe, tertiäre Amine und Nitrile. Nitroarene liefern M^\ominus und gelegentlich $[M+HCl]^\ominus$, Alkylbromide und -iodide Br^\ominus bzw. I^\ominus ^[103].

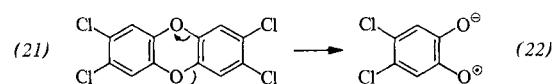
Neben der Anlagerung von Cl^\ominus kommt es – besonders bei niedrigen Quellentemperaturen – auch zu der von HCl_2^\ominus und $CH_2Cl_3^\ominus$. Bei schwacher Bindung von Cl^\ominus im Quasi-Molekülion werden drastische Temperatureffekte beobachtet. So nimmt die Intensität von $[M+Cl]^\ominus$ im Verhältnis zu Cl^\ominus bei einer Temperaturerhöhung von 65°C auf 200°C um zwei Zehnerpotenzen ab.

CF_2Cl_2 liefert nur Cl^\ominus . Für eine Reihe von Naturstoffen (Oligosaccharide, Testosteron, Reserpin, Tetracyclin) sind $[M+Cl]^\ominus$ - oder (seltener) $[M-H]^\ominus$ -Ionen beobachtet worden; neben H_2O -Abspaltung tritt kaum Fragmentierung auf^[92, 93]. Bedeutung dürften die Cl^\ominus -Spektren besonders zum Spurennachweis (z. B. von Säuren) in Material haben, das sich mit Cl^\ominus schlecht ionisieren läßt^[103].

Für F^\ominus liegen weniger Angaben vor. Als Reaktandgase kommen CHF_3 , CF_4 , NF_3 und eventuell auch SF_6 in Frage. Cyclische Diole liefern $[M+F]^\ominus$ ^[104]; bei $RSi(CH_3)_3$ können aktivierte CSi -Bindungen unter Bildung von R^\ominus und $FSi(CH_3)_3$ gespalten werden^[105]. Des weiteren ist das Verhalten einer Reihe von Metallkomplexen mit Schiffsschen Basen gegenüber den Reaktandgasen CF_4 , SO_2F_2 und SF_6 untersucht worden^[106].

4.2.4. O^\ominus , O_2^\ominus und S_x^\ominus als Plasma-Ionen

O_2 als Reaktandgas führt zu O^\ominus , O_2^\ominus und einer großen Zahl energieärmerer Elektronen^[97, 101, 102, 107, 108], ist aber ziemlich aggressiv gegenüber dem heißen Filament. Alkohole (selbst tertiäre!) und freie Säuren liefern $[M-H]^\ominus$ und $[M+O_2]^\ominus$, jedoch kaum Fragmente, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe M^\ominus und $[M-H+O]^\ominus$ (= Phenolat-Ionen), schwefelhaltige Arene (z. B. Dibenzothiophen) M^\ominus und intensiv $[M+O_2]^\ominus$ (Sulfon?). Von Interesse in der Umweltanalytik ist die Bildung von (22), $m/z = 176$ (80% des Totalionenstroms) (M^\ominus von Dichlor- α -benzochinon, vgl. Abschnitt 3.3), aus Tetrachlordibenzodioxin (21), das dessen Nachweis in Gegenwart anderer Chlorverbindungen ermöglicht.



O^\ominus entsteht auch durch Zerfall von N_2O^\ominus ; die besonders bei hohem Druck beobachtete Bildung von NO^\ominus ($O^\ominus + N_2O \rightarrow NO^\ominus + NO$) kann durch Zusatz von Inertgasen unterdrückt werden. Alkylsubstituierte Arene geben $[M-H+O]^\ominus$, meist neben $[M-H]^\ominus$; $[M-R]^\ominus$ und $[M-R+O]^\ominus$ wird mit unterschiedlicher Intensität gebildet. Sehr intensiv können $[M-H+N_2O]^\ominus$ ($[M+43]^\ominus$) und $[M-H+N_2O-H_2O]^\ominus$ ($[M+25]^\ominus$) sein^[98, 100, 109]. Aliphatische Alkohole liefern $[M-H]^\ominus$ (Verlust des Hydroxyl-H) und/oder $[M-3H]^\ominus$ (Abspaltung je eines H aus der α - und der β -Position, d. h., es entsteht ein Enolat-Ion

$R-CH=CH-O^\ominus$ oder $R-CH=CR'-O^\ominus$; dies erklärt, warum $[M-3H]^\ominus$ nur bei primären und sekundären Alkoholen gefunden wird). Charakteristische Fragmente entstehen durch α -Spaltung (größere Reste werden bevorzugt verloren) und zusätzlichen Verlust zweier H-Atome, wovon eines von dem zum hydroxylierten Kohlenstoff benachbarten C-Atom der zweiten Kette stammt, so daß wieder ein Enolat-Ion entsteht^[158]. $[M-17]^\ominus$ bei 2-Alkanolen ist somit $[M-CH_3-H_2]^\ominus$ ^[100, 109]! Säurechloride geben $[M+O-Cl]^\ominus$ neben $[M+O-Cl-H_2]^\ominus$ ^[110]. Bezuglich $[M-H]^\ominus$ und $[M-2H]^\ominus$ bei Ketonen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Nitrilen und einigen Arenen siehe^[111-114].

OH^\ominus kann man aus H_2O erhalten^[158]. Häufiger wird jedoch ein anderes Verfahren angewendet: Mischt man N_2O mit H_2 , CH_4 , $i-C_4H_{10}$ und ähnlichem, so reagiert das primär gebildete O^\ominus zu OH^\ominus weiter, das sich seinerseits mit einer Reihe von Verbindungen umsetzt. Der Bildungspro-

zeß von OH^\ominus , Nebenreaktionen, Druck- und Temperaturabhängigkeit sind eingehend untersucht worden^[109] und haben ergeben, daß bei etwa 100 Pa, einem Mischungsverhältnis von ca. 1:1 und Temperaturen über 150°C die höchsten Anteile von OH^\ominus am Gesamtionenstrom erreicht werden. Andererseits können hohe Quellentemperaturen kritisch für die Messung sein: Alkane liefern nur bei kalter Quelle $[M+OH]^\ominus$, $[M-H]^\ominus$ und $[M-3H]^\ominus$ (C_4H_{10}/N_2O), zusätzlich $[M+NO]^\ominus$ und $[M+N_2O]^\ominus$ (CH_4/N_2O); bei höheren Temperaturen erhält man überhaupt keine vom Kohlenwasserstoff stammenden Ionen^[55]. Die Stabilität von $[M+OH]^\ominus$ steigt mit zunehmender Molekülgröße^[115]. Generell kann man sagen, daß Alkene^[55, 116], Säuren, Alkohole, Ketone und Ester $[M-H]^\ominus$ als intensives Ion (häufig begleitet von $[M-3H]^\ominus$) liefern^[109, 117]. Bei Alkoholen stammt dabei je ein H aus der α - und der β -Position^[158]. Dies gilt auch für Steroide und Terpene, die eingehend untersucht worden sind^[118, 160]. Fragmentierung ist meist von

Tabelle 2. Übersicht über Anwendungsmöglichkeiten von NCI. In Klammern sind selten verwendete Reaktandgase oder untersuchte Verbindungsklassen angegeben.

Reaktand-gas	Reagens-Ionen	Verbindungsklasse	Ionen im M-Bereich	Anmerkungen
Ar, N_2	—	verschiedene	M^\ominus , $[M-H]^\ominus$	
CH_4 , $i-C_4H_{10}$ NH_3 , (CH_2Cl_2)	—	verschiedene	M^\ominus , $[M-H]^\ominus$ $[M+CH_3]^\ominus$, $[M-H+CH_3]^\ominus$, $[M+C_2H_5]^\ominus$	Spuren H_2O , O_2 → $[M-H+O]^\ominus$, $[M+O]^\ominus$, $[M+OH]^\ominus$ Spuren Cl -Verb. → $[M+Cl]^\ominus$
CH_3ONO	CH_3O^\ominus	Verb. mit acidem H	$[M-H]^\ominus$	+ O_2 bei Polyhalogenverb. → $[M-Cl+O]^\ominus$, $[M+ClO]^\ominus$
H_2 (CH_4 , $i-C_4H_{10}$)	H^\ominus	Verb. mit acidem H Nitroarene Verb. ohne acides H	$[M-H]^\ominus$ M^\ominus $[M+H]^\ominus$	ev. + C_2H_2 , CH_3CN , CH_3NO_2 , etc. → schwächere Basen Spuren H_2O → OH^\ominus → $[M+OH]^\ominus$ + $[M+H_2O+OH]^\ominus$
CF_2Cl_2	Cl^\ominus (HCl) $^\ominus$	$RCOOH$, $RCO NH_2$, $ArOH$, $ArNH_2$, Polychlorverb., Polyole	$[M+Cl]^\ominus$, $[M-H]^\ominus$ (wenig)	Spuren O_2 bei Polychlorverb. siehe oben
CH_2Cl_2	$(CH_2Cl)^\ominus$	ROH , RNH_2 , Carbonylverb.	$[M+Cl]^\ominus$, $[M+HCl_2]^\ominus$	schwach, nehmen mit steigender Temperatur ab (schwach)
		Nitroarene $RBr(I)$ multifunktionelle Naturstoffe	M^\ominus , $[M+HCl]^\ominus$ $Br^\ominus(I^\ominus)$ $[M+Cl]^\ominus$, $[M-H]^\ominus$	
		Kohlenwasserstoffe, <i>tert</i> -Amine, Nitrile	kein $[M+Cl]^\ominus$	
CHF_3 CF_4 NF_3	F^\ominus (CF_3)	Alkohole $RSi(CH_3)_3$	$[M+F]^\ominus$, $[M-H]^\ominus$ R^\ominus	Spuren O_2 bei Polychlorverb. siehe oben schwach, nehmen mit steigender Temperatur ab (schwach)
N_2O	O^\ominus	ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Aceton, Nitrile $RCOCl$ Phenothiazine ROH Alkylarene	$[M-H]^\ominus$, $[M-2H]^\ominus$ $[M-H+O]^\ominus$ $[M-Cl+O]^\ominus$, $[M-H_2Cl+O]^\ominus$ kaum Ionen $[M-H]^\ominus$, $[M-3H]^\ominus$ $[M-H]^\ominus$, $[M-H+O]^\ominus$, $[M-H+N_2O]^\ominus$, $[M-H+N_2O-H_2O]^\ominus$	wenn R^\ominus stabiles Anion
O_2	O^\ominus , O_2^\ominus	ROH , $RCOOH$ polycyclische Arene S-Arene chlorierte Arene	$[M-H]^\ominus$, $[M+O_2]^\ominus$ M^\ominus , $[M-H+O]^\ominus$ $[M+O_2]^\ominus$ M^\ominus , $[M-Cl+O]^\ominus$, $[M-H+O]^\ominus$	$M+43$ bzw. $M+25$ Sulfone?
$N_2O +$ H_2 , CH_4 , $i-C_4H_{10}$ und andere	OH^\ominus	Alkane Akene Alkylarene ROH , $RCOOH$, Ketone, Ester Ether Amine $RCOCl$	$[M+OH]^\ominus$, $[M-3H]^\ominus$ (wenig) $[M+NO]^\ominus$, $[M+N_2O]^\ominus$ $[M-H]^\ominus$, $[M-3H]^\ominus$ (wenig) $M+25$, $M+43$ $[M-H]^\ominus$ $M+25$, $M+43$ $[M-H]^\ominus$, auch $[M-3H]^\ominus$ $[M-3H]^\ominus$ kaum Ionen $[M-Cl+O]^\ominus$, $[M-H_2Cl+O]^\ominus$	nur bei niedrigen Temperaturen (CH_4), nur bei niedrigen Temperaturen (CH_4)
S	S_x^\ominus	Alkane Dinitrile Ferrocen	$[M-H+S_x]^\ominus$ $[M-H]^\ominus$, $[M+S_x]^\ominus$, $C_5H_5S_x^\ominus$	intensives S_x^\ominus -Spektrum

geringer Bedeutung; bei Estern (RCOOR') ist jedoch RCOO^\ominus , gelegentlich auch $\text{R}'\text{O}^\ominus$, gut zu erkennen. Ether und Amine liefern kaum Quasi-Molekülionen; RO^\ominus und $[\text{RO}-\text{H}_2]^\ominus$ dominieren bei Ethern; aliphatische Amine scheinen unabhängig von der Struktur das Bruchstück $m/z=42$ zu bilden^[109]. Säurechloride geben mit OH^\ominus ähnliche Resultate wie mit O^\ominus , jedoch ist der zusätzliche Verlust von H_2 weniger stark ausgeprägt^[110]. Alkylsubstituierte Arene liefern $[\text{M}-\text{H}]^\ominus$, daneben $[\text{M}+43]^\ominus$ und $[\text{M}+25]^\ominus$ ^[109]. Die Bildung dieser durch Angriff von $[\text{M}-\text{H}]^\ominus$ auf N_2O entstandenen Ionen scheint generell weniger ausgeprägt zu sein, wenn man $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (oder andere höhere Alkane)/ N_2O als Reaktandgase verwendet^[55]; vgl. auch die in^[109] und^[119] beschriebenen Ergebnisse. Da aus OH^\ominus und gesättigten Kohlenwasserstoffen insbesondere bei höheren Temperaturen keine Ionen entstehen, können auf diese Weise Arene in Erdölfaktionen bestimmt werden^[119].

Verwendet man ein Gemisch von N_2O und D_2 , so kann man eine interessante Austauschreaktion beobachten: Während bei einfachen Alkoholen weder $[\text{M}-\text{H}]^\ominus$ noch $[\text{M}+\text{H}]^\ominus$ austauschen, wird dies für beide Ionensorten bei Diolen beobachtet. Ein spezieller Verbrückungsmechanismus wird zur Diskussion gestellt^[143].

Alkane liefern mit Schwefel (neben dem Schwefel-Spektrum bis S_8^\ominus) intensive Ionen der Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}_x^\ominus$ ($x=1-4$)^[83]. Dinitrile geben neben $[\text{M}-\text{H}]^\ominus$ $[\text{M}+\text{S}_x]^\ominus$ ^[64], Ferrocen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{S}_x]^\ominus$ ^[76].

4.2.5. „Pulsed Positive Ion Negative Ion Chemical Ionisation“ (PPINICI)

Bei Quadrupolgeräten ist es möglich, schnell zwischen den Aufnahmebedingungen für positive und negative Ionen umzuschalten, so daß abwechselnd die beiden Spektrenarten registriert werden können^[97]. Man kann auf diese Weise leicht komplementäre Informationen erhalten: z. B. liefern Arene mit O_2 als Reaktandgas M^\ominus und $[\text{M}-\text{H}+\text{O}]^\ominus$, schwefelhaltige Arene M^\ominus und $[\text{M}+\text{O}_2]^\ominus$ (siehe Abschnitt 4.2.4); dies ermöglicht eine schnelle Unterscheidung dieser Substanzklassen. Auch Reaktandgasgemische wie CH_4 mit CH_3ONO (liefert CH_5^\ominus und $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$) können eingesetzt werden^[97]. Dieses Verfahren wird dann von Bedeutung sein, wenn aufgrund von Substanz- und/oder Zeitmangel Positiv- und Negativspektrum nicht getrennt aufgenommen werden können. Dieser Vorteil wird damit erkauft, daß man das gleiche Reaktandgas für beide Verfahren benutzen muß; damit wird die Anwendungsbreite der CI eingeschränkt. Auch sollte der Zeitbedarf für den doppelten Massendurchlauf bei GC/MS-Kopplung und die unter Umständen nicht mögliche optimale Justierung der Quelle für beide Ionisationsarten im Auge behalten werden.

4.3. Empfindlichkeit der Methode

Hierfür liegen hauptsächlich verstreute Einzeldaten vor. Für Barbiturate, Anthracen und Benzil z. B. wird angegeben, daß der Totalionenstrom für NCI etwa gleich groß ist wie für positive EI, aber bis zu einem Faktor 50 größer als für positive CI, daß aber bei chlorierten Dibenzodioxinen eine etwa 1000fache Empfindlichkeit verglichen mit positivem EI und CI besteht. Es kommt noch hinzu, daß bei NCI die Quasi-Molekülionen meist einen sehr großen Anteil am Totalionenstrom tragen^[100, 145, 159].

In einer Analyse des Problems stellen Hunt et al.^[120] fest, daß bei Verwendung von CH_4 als Reaktandgas (100 Pa) und niedrigen Substanzdrücken, bei denen Ionisation (Anlagerung von H^\oplus oder Einfang eines thermischen Elektrons) durch die Diffusionsgeschwindigkeit begrenzt ist, die Bildung von M^\ominus etwa 400mal häufiger als die von $[\text{M}+\text{H}]^\ominus$ sein sollte. Dieser Wert wird experimentell für einige hochfluorierte Verbindungen bestätigt. Voraussetzung ist allerdings, daß jeder Stoß zur Bildung eines stabilen (Quasi-)Moleküions führt, d. h., daß Prozesse wie Autoionisation von M^\ominus , dissoziativer Resonanzeinfang usw. die Ausbeute an M^\ominus drastisch verringern können. Auch können Verunreinigungen insbesondere mit Halogenverbindungen (z. B. Lösungsmittel), die ihrerseits leicht in der Quelle festgehalten werden (vgl. Abschnitt 3.5), die Zahl der thermischen Elektronen stark reduzieren. Hunt et al. schlagen die Derivatisierung mit z. B. $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ vor, wodurch bei „single ion detection“ bis in den fg-Bereich (10^{-15} g) vorgestossen werden könnte. Man sollte sich aber darüber im klaren sein, daß Derivatisierung einer Reinsubstanz und Herstellung von Verdünnungsreihen nicht dasselbe ist wie der Nachweis einer Spurenbeimengung.

5. Andere Ionisationsverfahren und -techniken

Wie bei allen Ionisierungsverfahren, die in der Hauptsache (Quasi-)Molekülionen liefern, ist Stoßaktivierung zur Induzierung der Fragmentbildung^[121] auch unter Ladungsumkehr ($\text{M}^\ominus \rightarrow \text{M}^\oplus \rightarrow$ positiv geladene Fragmente)^[122] angewendet worden. Der umgekehrte Vorgang, die durch Stoß induzierte Bildung von M^\ominus aus M^\oplus , wurde gleichfalls beobachtet^[123]. Negative Ionen, und zwar sowohl von anorganischen wie von organischen Verbindungen, können auch durch spezielle Verfahren wie Atmosphärendruckionisation (API)^[124], Laser-Desorption^[125, 144, 161], Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)^[126] oder ^{252}Cf -Plasma-Desorption^[127, 144] erhalten werden. Alle diese Verfahren sind speziellen Laboratorien vorbehalten, weshalb auf sie hier nicht näher eingegangen sei.

Zwei Ionisationsverfahren könnten sich – nach den wenigen bisher vorliegenden Ergebnissen zu schließen – zu allgemein anwendbaren Methoden entwickeln, und zwar direkte chemische Ionisation (DCI) und Feldionisation (FD). Bei DCI werden schwerflüchtige oder thermisch labile Substanzen mit einem speziellen Träger direkt in das Reaktandgasplasma gebracht. Ob Ionisation in der kondensierten Phase und Austritt von Ionen aus der Oberfläche oder Verdampfung von Molekülen unter nachfolgender Ionisation stattfindet, ist eine noch offene Frage. Jedenfalls wurde an einigen Beispielen gezeigt, daß auf diese Weise auch negative Ionen erhalten werden können: So liefert ein OH^\ominus -Plasma ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$, vgl. Abschnitt 4.2.4) mit Glycosiden $[\text{M}-\text{H}]^\ominus$ sowie die Sequenz der Zucker^[146] und mit nichtderivatisierten Glucuroniden teils $[\text{M}-\text{H}]^\ominus$, teils (durch Elektroneneinfang) M^\ominus sowie die Anionen der glucosidisch gebundenen Alkohole. Das Aussehen der Spektren hängt sehr stark von den Aufnahmebedingungen

ab (bei höheren Heizströmen ist kaum noch $[M - H]^\ominus$ zu beobachten)^[147]. Bei Verwendung von CH_4 als Bremsgas (vgl. Abschnitt 4.2.1) konnten von einigen Penicillin-Derivaten M^\ominus bzw. $[M - H]^\ominus$ und eine Reihe von Fragmentionen beobachtet werden^[148]. Durch Felddesorption (FD) ließen sich M^\ominus eines Ubichinons sowie $[M - H]^\ominus$ (zumeist begleitet von $[nM - H]^\ominus$) von Sulfonsäuren und Oligopeptiden erhalten^[153]. Bringt man ein Gemisch von Substanz, Wasser und Polyethylenoxid auf einen FD-Emitter, so kann man von Verbindungen mit acidem H-Atom gleichfalls $[M - H]^\ominus$ -Ionen erzeugen. Bei Zusatz von LiCl bildet z. B. Cholesterin $[M + \text{Cl}]^\ominus$ -Ionen^[128].

Nach dem gleichen Verfahren kann man die Anionen von organischen (Na-Naphthalinsulfonat, Salze von Fettsäuren) und anorganischen Salzen (im Falle zweibasiger Säuren erst nach Kationenaustausch) nachweisen, gelegentlich zusammen mit Clusterionen (z. B. LiCl_2^\ominus , $\text{Li}_2\text{Cl}_3^\ominus$)^[128, 154]. Alternativ wurde als Felddesorptionskathode ein frisch abgebrochener Wolframstab und Polyvinylalkohol als Elektrolyt (der jedoch zum Teil selbst Fragmentionen wie CH^\ominus , $\text{C}_2\text{H}^\ominus$ etc. ergibt) für anorganische Salze vorgeschlagen^[149]. Chlorid-^[150] und Bromid-^[151], weniger gut aber Fluorid-Ionen^[152] lassen sich auf thermionischem Wege (heißes Rheniumband) aus ihren Salzen freisetzen. Dieses Verfahren ist geeignet zur Halogenid-Spurenanalyse nach der Isotopenverdünnungsmethode bei Gesteinen^[150] und in der Umweltanalytik^[152].

6. Schlußbemerkungen

Durch die Möglichkeiten, die moderne CI-Quellen bieten, wird die Erzeugung negativer Ionen aus organischen Molekülen mit EI-Quellen – von speziellen Substanzklassen abgesehen – in Zukunft wohl nur mehr für Untersuchungen über Bildung und Zerfall von Ionen, Bestimmung physikalisch-chemischer Daten etc. Bedeutung haben. Die Erzeugung thermischer Elektronen durch Abbremsen des Primärelektronenstroms in CI-Quellen führt in der Regel zu charakteristischeren und besser reproduzierbaren Spektren. Es gibt Beispiele dafür, daß das Fragmentierungsmuster des Negativspektrums Informationen liefert, die aus dem Positivspektrum nicht zu erhalten sind; die größere Bedeutung scheint jedoch in der Fragmentarmut zu liegen, die – ausreichende Empfindlichkeit vorausgesetzt – Gemischanalysen (insbesondere durch „single“- oder „multiple ion detection“) erleichtert. Welche Vor- und Nachteile sich gegenüber fragmentarmen positiven CI-Spektren ergeben – insbesondere durch spezifische Ionisation bestimmter Substanzklassen – muß im Einzelfall entschieden werden. Um Reaktandgase zum Nachweis bestimmter Strukturelemente gezielt zu verwenden, gibt es nur die allerersten Ansätze. Hier liegt noch ein weites Forschungsfeld brach.

Wenn man NI-Massenspektrometrie in der Praxis benutzen will, sollte nicht vergessen werden, daß es sehr viel einfacher ist, Spektren einer bekannten Substanz zu interpretieren, als aus dem Spektrum einer unbekannten Substanz Strukturinformationen zu gewinnen. Besonders die bei NCI beobachteten zahlreichen Ionen-Molekül-Reaktionen, die unter anderem zu den unterschiedlichsten Quasi-Molekülionen führen, erfordern einige Erfahrung.

Aufgabe eines Übersichtsartikels kann es nicht sein, die Literatur vollständig auszuwerten; es wurde daher vielmehr versucht, die Aspekte aus der Fülle des Angebotes bevorzugt herauszugreifen, die für das allgemeine Verständnis der Besonderheiten der NI-Massenspektrometrie von Bedeutung und speziell für den Organiker und Analytiker von Interesse sind. Die Literatur ist bis Mitte 1981 erfaßt, soweit die Zeitschriften direkt zugänglich waren. Bei der Auswahl wurde Wert auf solche Arbeiten gelegt, die das Aufspüren weiterer Literatur erleichtern (ältere Übersichten^[50, 83, 129–132], Tabellenwerke^[2, 4, 16], jüngste Arbeiten von Veröffentlichungsserien^[9, 71]), daneben auf weniger leicht zugängliche Publikationen, sowie auf solche, die auf mit NI-Massenspektrometrie beschäftigte Arbeitsgruppen hinweisen.

Zu Dank verpflichtet bin ich Dr. J. Rullkötter (jetzt KFA Jülich) und Dipl.-Chem. D. Stöckl, die in ihren Doktorarbeiten umfangreiches Literaturmaterial zusammengetragen und gesichtet haben, sowie dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen, das die Untersuchungen über negative Ionen großzügig fördert.

Eingegangen am 1. Oktober 1980 [A 375]

- [1] Ch. E. Melton: *Principles of Mass Spectrometry and Negative Ions*, Marcel Dekker, New York 1970.
- [2] F. H. Field, J. L. Franklin: *Electron Impact Phenomena*, Academic Press, New York 1970, S. 147 ff.; vgl. [1], S. 222 sowie H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Suppl. 1, 6, 736 (1977).
- [3] Vgl. z. B. D. L. McCorkle, A. A. Christodoulides, L. G. Christophorou, I. Szamej, *J. Chem. Phys.* 72, 4049 (1980).
- [4] J. D. Dillard, *Chem. Rev.* 73, 589 (1973).
- [5] H. Budzikiewicz: *Massenspektrometrie – Eine Einführung*, 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [6] E. D. Pellizzari, *J. Chromatogr.* 98, 323 (1974).
- [7] R. L. Woodin, M. S. Foster, J. L. Beauchamp, *J. Chem. Phys.* 72, 4223 (1980).
- [8] R. T. Aplin, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3180 (1965).
- [9] 131. Mitteilung der Reihe, die sich hauptsächlich mit negativen Ionen befaßt: V. C. Trenerry, J. H. Bowie, *Org. Mass Spectrom.* 15, 367 (1980).
- [10] J. Yinon, H. G. Boettger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 10, 161 (1972/73).
- [11] J. C. J. Thynne, *Chem. Commun.* 1968, 1075.
- [12] T. McAllister, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 245.
- [13] R. G. Alexander, D. B. Bigley, R. B. Turner, J. F. J. Todd, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1974, 1212.
- [14] D. R. Dakternieks, I. W. Fraser, J. L. Garrett, I. K. Gregor, *Org. Mass Spectrom.* 12, 370 (1977).
- [15] G. Albers, H. Knoft, *Org. Mass Spectrom.* 13, 258 (1978).
- [16] V. A. Mazunov, V. I. Khvostenko, VINITI 200-76 (Englische Zusammenfassung in *High Energy Chem. (USSR)* 10, 253 (1976)). Hier finden sich auch umfangreiche Angaben über EA, Dipolmomente und Lebensdauern von M^\ominus sowie einschlägige Literatur.
- [17] O. H. Crawford, *Mol. Phys.* 20, 585 (1971).
- [18] J. Rullkötter, H. Budzikiewicz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 20, 269 (1976).
- [19] A. C. Ho, J. H. Bowie, A. Fry, *J. Chem. Soc. B* 1971, 530.
- [20] L. G. Christophorou, J. G. Carter, A. A. Christodoulides, *Chem. Phys. Lett.* 3, 237 (1969).
- [21] J. G. Dillard, J. H. O'Toole, M. Ogliauso, *Org. Mass Spectrom.* 10, 728 (1975).
- [22] J. H. Bowie, S. Janposri, *Org. Mass Spectrom.* 11, 1290 (1976).
- [23] A. Selva, P. Traldi, L. Camarda, G. Nasini, *Biomed. Mass Spectrom.* 7, 148 (1980).
- [24] J. H. Bowie, *Aust. J. Chem.* 24, 989 (1971).
- [25] A. Hadjiantoniou, L. G. Christophorou, J. G. Carter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69, 1691 (1973).
- [26] G. A. Vaglio, R. P. Ferrari, V. Mortarini, A. Gasco, R. Calvino, *Org. Mass Spectrom.* 14, 668 (1979).

- [27] C. Nolde, J. Ø. Madsen, S.-O. Lawesson, J. H. Bowie, *Ark. Kemi* 31, 481 (1969).
- [28] C. E. Brion, L. A. R. Olsen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 9, 413 (1972).
- [29] G. Holzmann, H. W. Rotkopf, *Org. Mass Spectrom.* 13, 636 (1978).
- [30] H. Schwarz, *Top. Curr. Chem.* 73, 232 (1978).
- [31] J. H. Bowie, B. Nussey, *Org. Mass Spectrom.* 6, 429 (1972).
- [32] J. P. Johnson, D. L. McCorkle, L. G. Christophorou, J. G. Carter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 11* 71, 1742 (1975).
- [33] S. Tsuda, A. Yokohata, M. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 607 (1969).
- [34] G. A. Vaglio, *Ann. Chim. Rome* 69, 139 (1979).
- [35] H. J. Meyer, F. C. V. Larsson, S.-O. Lawesson, J. H. Bowie, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 517 (1978).
- [36] J. Rullkötter, H. Budzikiewicz, *Org. Mass Spectrom.* 11, 44 (1976); dort auch Literaturangaben über weitere Schwefelverbindungen.
- [37] I. Kh. Aminev, V. I. Khvostenko, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1971, 1631.
- [38] J. H. Bowie, F. Duus, S.-O. Lawesson, F. C. V. Larsson, J. Ø. Madsen, *Aust. J. Chem.* 22, 153 (1969).
- [39] J. Rullkötter, Dissertation, Universität Köln 1974.
- [40] R. S. Gohlke, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2713 (1968).
- [41] A. Hajiantoniou, L. G. Christophorou, J. G. Carter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 11* 69, 1704 (1973).
- [42] W. T. Naff, C. D. Cooper, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* 49, 2784 (1968).
- [43] J. H. Bowie, B. J. Stapleton, *Aust. J. Chem.* 28, 1011 (1975).
- [44] B. J. Stapleton, J. H. Bowie, *Org. Mass Spectrom.* 11, 429 (1976).
- [45] J. Yinon, H. G. Boettiger, W. P. Weber, *Anal. Chem.* 44, 2235 (1972).
- [46] R. G. Alexander, D. B. Bigley, J. F. J. Todd, *Org. Mass Spectrom.* 7, 643 (1973).
- [47] W. E. Wentworth, R. S. Becker, R. Tung, *J. Phys. Chem.* 71, 1652 (1967).
- [48] D. D. Clarke, C. A. Coulson, *J. Chem. Soc. A* 1969, 169.
- [49] V. I. Khvostenko, I. Kh. Aminev, I. I. Furlei, *Teor. Eksp. Khim.* 9, 99 (1973).
- [50] V. I. Khvostenko, G. A. Tolstikov, *Usp. Khim.* 45, 251 (1976); Russ. Chem. Rev. 45, 127 (1976).
- [51] V. I. Khvostenko, S. R. Rafikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 220, 892 (1975); *Proc. Acad. Sci. USSR* 220, 107 (1975).
- [52] V. I. Khvostenko, V. S. Falko, I. Kh. Aminev, *Zh. Org. Khim.* 11, 665 (1975).
- [53] M. Kurni, A. Mandelbaum, *Org. Mass Spectrom.* 15, 53 (1980).
- [54] V. I. Khvostenko, V. V. Takhistov, V. S. Falko, O. S. Sokolova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1978, 1547.
- [55] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [56] H. Knof, V. Hause, D. Kraft, *Z. Naturforsch. A* 27, 162 (1972).
- [57] R. C. Dougherty, C. R. Weisenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6570 (1968).
- [58] J. E. Szulejko, I. Howe, J. H. Beynon, U. P. Schlunegger, *Org. Mass Spectrom.* 15, 263 (1980).
- [59] V. I. Khvostenko, V. P. Yuve'ev, I. Kh. Aminev, G. A. Tolstikov, S. R. Rafikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 202, 861 (1972); *Proc. Acad. Sci. USSR* 202, 128 (1972).
- [60] R. Large, H. Knof, *Org. Mass Spectrom.* 11, 582 (1976).
- [61] A. Ito, K. Matsumoto, T. Takeuchi, *Org. Mass Spectrom.* 7, 1279 (1973).
- [62] A. Sh. Sultanov, U. M. Dzhemilev, V. I. Khvostenko, G. A. Tolstikov, R. I. Khusnudinov, S. R. Rafikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 238, 367 (1978); *Proc. Acad. Sci. USSR* 238, 32 (1978).
- [63] V. I. Khvostenko, E. G. Galkin, U. M. Dzhemilev, G. A. Tolstikov, V. S. Falko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1980, 1663.
- [64] Y. Hirata, K. Matsumoto, T. Takeuchi, *Org. Mass Spectrom.* 9, 913 (1974).
- [65] I. K. Aminev, V. I. Khvostenko, V. P. Yuve'ev, G. A. Tolstikov, *Izv. Akad. Nauk* 1973, 1885.
- [66] G. Albers, H. Knof, *Org. Mass Spectrom.* 12, 698 (1977).
- [67] G. Albers, H. Knof, *Z. Naturforsch. A* 32, 641 (1977).
- [68] V. I. Khvostenko, I. I. Furlei, V. A. Mazunov, S. R. Rafikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 213, 1364 (1973); *Proc. Acad. Sci. USSR* 213, 1134 (1973).
- [69] J. H. Bowie, T. Blumenthal, I. Walsh, *Org. Mass Spectrom.* 5, 777 (1971).
- [70] J. H. Bowie, B. A. Hale, *Org. Mass Spectrom.* 11, 1105 (1976).
- [71] D. R. Dakternieks, I. W. Fraser, J. L. Garnett, I. K. Gregor, *Org. Mass Spectrom.* 14, 676 (1979), (Teil XIV der Reihe: M. R. Blake, J. L. Garnett, I. K. Gregor, S. B. Wild, *ibid.* 15, 369 (1980)).
- [72] I. W. Fraser, J. L. Garnett, I. K. Gregor, K. J. Jessop, *Org. Mass Spectrom.* 10, 69 (1975).
- [73] Y. Hirata, K. Matsumoto, T. Takeuchi, *Org. Mass Spectrom.* 13, 264 (1978).
- [74] W. C. Gilbert, L. T. Taylor, J. G. Dillard, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2477 (1973).
- [75] G. M. Begun, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* 58, 2271 (1973).
- [76] Y. Hirata, K. Matsumoto, T. Takeuchi, *Org. Mass Spectrom.* 10, 698 (1975).
- [77] C. G. McDonald, J. S. Shannon, *Aust. J. Chem.* 19, 1545 (1966).
- [78] H. Budzikiewicz, E. Plöger, *Org. Mass Spectrom.* 3, 709 (1970).
- [79] C. L. Brown, C. L. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2682 (1976).
- [80] L. A. Baltina, I. I. Furlei, P. F. Vlad, V. I. Khvostenko, G. A. Tolstikov, V. S. Falko, Khim. Prir. Soedin. 1978, 454.
- [81] G. A. Tolstikov, V. S. Falko, L. A. Baltina, V. I. Khvostenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1977, 1051.
- [82] P. C. Rankin, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 54, 1340 (1971).
- [83] M. von Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümler: *Elektronenlagerungsmassenspektrographie organischer Substanzen*, Springer, Berlin 1971.
- [84] H. Budzikiewicz, Ch. Horstmann, K. Pufahl, K. Schreiber, *Chem. Ber.* 100, 2798 (1967).
- [85] D. Voigt, G. Adam, J. Schmidt, K. Schreiber, *Org. Mass Spectrom.* 12, 169 (1977); D. Voigt, G. Adam, P. Franke, *ibid.* 15, 587 (1980).
- [86] D. Voigt, J. Schmidt, *Biomed. Mass Spectrom.* 5, 44 (1978).
- [87] D. Voigt, H. Lehmann, *J. Prakt. Chem.* 321, 243 (1979).
- [88] G. Adam, D. Voigt, K. Schreiber, M. von Ardenne, K. Tümler, K. Steinfelder, *J. Prakt. Chem.* 315, 125 (1973).
- [89] W. J. Richter, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 90, 449 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 424 (1978).
- [90] R. E. Mather, J. F. J. Todd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 30, 1 (1979).
- [91] K. L. Busch, Å. Norström, M. M. Bursey, J. R. Hass, C. A. Nilsson, *Biomed. Mass Spectrom.* 6, 157 (1979).
- [92] A. K. Ganguly, N. F. Cappuccino, H. Fujiwara, A. K. Bose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 148.
- [93] A. K. Bose, H. Fujiwara, B. N. Pramanik, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4017.
- [94] R. C. Dougherty, J. Dalton, F. J. Biros, *Org. Mass Spectrom.* 6, 1171 (1972).
- [95] R. C. Dougherty, J. D. Roberts, F. J. Biros, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 47, 54 (1975).
- [96] K. L. Busch, J. R. Hass, M. M. Bursey, *Org. Mass Spectrom.* 13, 604 (1978).
- [97] D. F. Hunt, G. C. Stafford, F. W. Crow, J. W. Russel, *Anal. Chem.* 48, 2058 (1976).
- [98] R. Ryhage, H. Brandenberger, *Biomed. Mass Spectrom.* 5, 615 (1978).
- [99] H. Brandenberger, R. Ryhage, *Recent Dev. Mass Spectrom. Biochem. Med.* 1, 327 (1978).
- [100] H. Brandenberger, *Recent Dev. Mass Spectrom. Biochem. Med.* 2, 227 (1979).
- [101] D. F. Hunt, *Finnigan Spectra* 6, Nr. 1 (1976).
- [102] T. M. Harvey, Ph. D. Thesis, University of Virginia (University Microfilms, Ann Arbor, Michigan, Nr. 75-28067).
- [103] H. P. Tannenbaum, J. D. Roberts, R. C. Dougherty, *Anal. Chem.* 47, 49 (1975).
- [104] F. J. Winkler, D. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3685 (1979).
- [105] C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, L. A. Flippin, J. J. Grabowski, G. K. King, R. J. Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6443 (1979).
- [106] E. Baumgartner, J. G. Dillard, *Org. Mass Spectrom.* 14, 360 (1979).
- [107] D. F. Hunt, T. M. Harvey, J. W. Russel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 151.
- [108] D. F. Hunt, Ch. N. McEwen, T. M. Harvey, *Anal. Chem.* 47, 1730 (1975).
- [109] A. L. C. Smit, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6471 (1977).
- [110] J. R. Lloyd, W. C. Agosta, F. H. Field, *J. Org. Chem.* 45, 1614 (1980).
- [111] J. H. J. Dawson, A. J. Noest, N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 30, 189 (1979).
- [112] J. H. J. Dawson, Th. A. M. Kaandorp, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 12, 330 (1977).
- [113] J. H. J. Dawson, N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 33, 3 (1980).
- [114] A. P. Bruins, A. J. Ferrer-Correira, A. G. Harrison, K. R. Jennings, R. K. Mitchum, *Adv. Mass Spectrom.* 7, 355 (1978).
- [115] C. Kajdas, *Roczn. Chem.* 45, 1771 (1971).
- [116] C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, G. K. King, R. H. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2921 (1978).
- [117] F. J. Winkler, D. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6779 (1978).
- [118] T. A. Roy, F. H. Field, Y. Y. Lin, L. L. Smith, *Anal. Chem.* 51, 272 (1979).
- [119] L. W. Siek, *Chem. Br.* 16, 38 (1980).
- [120] D. F. Hunt, F. W. Crow, *Anal. Chem.* 50, 1781 (1978).
- [121] G. Klass, J. H. Bowie, *Aust. J. Chem.* 30, 1249 (1977); C. V. Bradley, J. Howe, J. H. Beynon, *Biomed. Mass Spectrom.* 8, 85 (1981).
- [122] J. H. Bowie, Th. Blumenthal, *Aust. J. Chem.* 29, 115 (1976); J. E. Szulejko, I. Howe, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 37, 27 (1981).
- [123] T. Keough, J. H. Beynon, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1695 (1973).
- [124] E. C. Horning, D. I. Carroll, I. Dzidic, S.-N. Lin, R. N. Stillwell, J.-P. Thenot, *J. Chromatogr.* 142, 481 (1977); vgl. auch T. W. Carr, *Anal. Chem.* 49, 828 (1977).

- [125] *M. A. Posthumus, P. G. Kistemaker, H. L. C. Meuzelaar, M. C. Ten Noever de Brauw*, Anal. Chem. 50, 985 (1978).
- [126] *A. Benninghoven in H. S. Hertz, S. N. Chesler*: Trace Organic Analysis, U. S. Department of Commerce, Washington 1979, S. 627, siehe auch *A. Eicke, W. Sichtermann, A. Benninghoven*, Org. Mass Spectrom. 15, 289 (1980) sowie *L. K. Liu, S. U. Unger, R. G. Cooks*, Tetrahedron 37, 1067 (1981).
- [127] *R. D. McFarlane in G. R. Waller, O. C. Dermer*: Biochemical Applications of Mass Spectrometry, 1. Suppl. Vol., Wiley, New York 1980, S. 1209; vgl. auch *B. Schueler, F. R. Krueger*, Org. Mass Spectrom. 15, 295 (1980).
- [128] *K. H. Ott, F. W. Röllgen, J. J. Zwinselman, R. N. Fokkens, N. M. M. Nibbering*, Org. Mass Spectrom. 15, 419 (1980), zit. Lit.
- [129] *S. Pignataro*, Chim. Ind. (Milan) 57, 25 (1975).
- [130] *Ch. E. Melton in G. R. Waller*: Biochemical Applications of Mass Spectrometry, Wiley, New York 1972, Kap. 28.
- [131] *J. G. Dillard in G. R. Waller, O. C. Dermer*: Biochemical Applications of Mass Spectrometry, 1. Suppl. Vol., Wiley, New York 1980, Kap. 28.
- [132] Mass Spectrometry, Specialist Periodical Rep., Chem. Soc., London, enthält stets auch kurze Abschnitte über die neuesten Ergebnisse der NI-Massenspektrometrie.
- [133] *D. Voigt, G. Adam, W. Schade*, Org. Mass Spectrom. 16, 85 (1981).
- [134] *S. Hunek, J. Schmidt*, Biomed. Mass Spectrom. 7, 301 (1980).
- [135] *S. R. Prscott, J. E. Campana, T. H. Risby*, Anal. Chem. 49, 1501 (1977).
- [136] *D. R. Dakternieks, I. W. Fraser, J. L. Garnett, J. K. Gregor, M. Gihuus*, Org. Mass Spectrom. 15, 556 (1980).
- [137] *R. C. Dougherty, J. D. Wander*, Biomed. Mass Spectrom. 7, 401 (1980).
- [138] *T. H. Risby*, Environ. Health Perspect. 36, 39 (1980).
- [139] *K. L. Bush, C. E. Parker, D. J. Harvan, M. M. Bursey, J. R. Hass*, Appl. Spectrosc. 35, 85 (1981).
- [140] *Ch. N. McEwen, M. A. Rudat*, J. Am. Chem. Soc. 101, 6470 (1979).
- [141] *I. I. Furley, V. N. Odinkov, V. I. Khvostenko, G. A. Tolstikov, N. Ya. Grigoreva, I. M. Avrutov*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1981, 330.
- [142] *V. I. Khvostenko, E. G. Galkin, U. M. Dzemilev, G. A. Tolstikov, V. C. Falko*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1980, 1663.
- [143] *J. R. Lloyd, W. C. Agosta, F. H. Field*, J. Org. Chem. 45, 3483 (1980).
- [144] *B. Schueler, F. R. Krueger*, Org. Mass Spectrom. 15, 295 (1980).
- [145] Vgl. Firmenschrift: Kratos Data Sheet for MS30 (1977).
- [146] *A. P. Bruins*, Adv. Mass Spectrom. 8, 246 (1980).
- [147] *A. P. Bruins*, Biomed. Mass Spectrom. 8, 31 (1981).
- [148] *J. L. Gower, C. Beaugrand, C. Sallot*, Biomed. Mass Spectrom. 8, 36 (1981).
- [149] *M. Anbar, G. A. St. John*, J. Am. Chem. Soc. 97, 7195 (1975).
- [150] *K. G. Heumann, F. Beer, R. Kifmann*, Talanta 27, 567 (1980) und zit. Lit.
- [151] *K. G. Heumann, K. Baier, F. Beer, R. Kifmann, W. Schindlmeier*, Adv. Mass Spectrom. 8, 318 (1980).
- [152] *K. G. Heumann*, Toxicol. Environ. Chem. Rev. 3, 111 (1980).
- [153] *T. Higuchi, E. Kubota, F. Kunihiro, Y. Hagaki*, Adv. Mass Spectrom. 8, 1061 (1980).
- [154] *K. H. Ott, F. W. Röllgen, J. J. Zwinselman, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering*, Angew. Chem. 93, 96 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 111 (1981).
- [155] *E. A. Bergner, R. C. Dougherty*, Biomed. Mass Spectrom. 8, 204, 208 (1981).
- [156] *L. V. Jones, M. J. Whitehouse*, Biomed. Mass Spectrom. 8, 231 (1981).
- [157] *A. J. Noest, N. M. M. Nibbering*, Adv. Mass Spectrom. 8, 227 (1980).
- [158] *G. Board, R. Houriet, T. Gäumann*, Adv. Mass Spectrom. 8, 238 (1980).
- [159] *J. R. Hass, M. D. Friesen, D. J. Harvan, C. E. Parker*, Anal. Chem. 50, 1474 (1978).
- [160] *A. P. Bruins*, Anal. Chem. 51, 967 (1979).
- [161] *H. J. Heinen*, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 38, 309 (1981).
- [162] *D. Wecker, A. A. Christonides, R. N. Schindler*, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 38, 391 (1981).
- [163] *N. B. H. Henis, K. L. Busch, M. M. Bursey*, Inorg. Chim. Acta 53, L 31 (1981).

Struktur und Relaxationsdynamik organischer Radikalkationen in der Gasphase, illustriert am Beispiel des 1,3-Pentadiin-Kations

Von John P. Maier^[*]

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei über hundert organischen Radikalkationen („open-shell“-Kationen) wurde Fluoreszenzemission aus angeregten elektronischen Zuständen festgestellt. Als Folge kann die spektrale Struktur dieser Kationen im elektronischen Grundzustand und auch in angeregten Zuständen mit einer Auflösung $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ untersucht werden. Dies wird mit den Methoden der Elektronenstoß-induzierten Emission und der Laser-induzierten Fluoreszenz erreicht. Die Analyse von Emissions- und Anregungsspektren ergibt Frequenzen vieler totalsymmetrischer Grundschatzungen der Kationen in den beiden elektronischen Zuständen. Lebensdauern und Fluoreszenz-Quantenausbeuten können durch Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzmessungen erhalten werden, die es ermöglichen, das Relaxationsverhalten dieser Kationen unter „isolierten Bedingungen“ aufzuklären. Diese Ergebnisse liefern die Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende und strahlungslose Relaxation als Funktion der Energie der Kationen. Die mit jeder dieser Methoden erhaltene Information über Struktur und Relaxation wird am Beispiel des 1,3-Pentadiin-Radikalkations veranschaulicht.

1. Einleitung

Das Interesse an Molekülionen ist in den letzten zehn Jahren sprunghaft angestiegen, da man sich ihrer Bedeu-

tung in verschiedenen Umgebungen – stellaren und interstellaren Medien und Kometen – und bei physikochemischen Phänomenen, z. B. in Plasma-, Laser- und Strahlenchemie, bewußt wurde^[1]. Spektroskopische Methoden ermöglichen die Identifizierung der molekularen Spezies wie auch die Bestimmung physikalischer Parameter des umgebenden Mediums (Temperatur, Partikeldichten). Des wei-

[*] Priv.-Doz. Dr. J. P. Maier
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)