

Bindungsbruch und Radikalbildung ist bei diesen Verbindungen ein häufiger Prozeß im Gegensatz zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen.

2. Die Annahme eines „im Mittel“ stufenförmigen Schwellengesetzes für die neutrale Anregung durch Elektronenstoß ist im Einklang mit dem Verlauf des Produktionsquerschnitts für neutrale Bruchstücke. Die Interpretation der Meßkurven anhand dieses Gesetzes führt zu der Aussage, daß die Anregung von „superexcited states“ der am häufigsten vorkommende Primärprozeß für neutrale Dissoziationen ist. Bei den vier untersuchten Kohlenwasserstoffen ist das Verhältnis von neutralen Dissoziationen zur Ionenbildung (γ) von der Größenordnung 1, bei Bu-

$\tan \gamma = 0,6 \pm 0,2$, für Elektronenenergien von 100 eV. Den Hauptbeitrag zur Dissoziation liefern Zustände, die ohne Elektronenaustausch vom Grundzustand angeregt werden.

3. Innere Anregung der durch Dissoziation gebildeten Bruchstücke konnte nur bei H_2 festgestellt werden. In allen anderen Fällen ist die Erniedrigung des Ionisierungspotentials durch Anregung geringer als die Meßgenauigkeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS, auf dessen Anregung hin diese Arbeit begonnen und unter dessen kritischer und anregender Leitung sie durchgeführt wurde. Ebenfalls danke ich Herrn Dr. H. EHREHARDT und Herrn Dr. D. BECK für viele wertvolle Diskussionen.

Negative Ionen durch Elektronenstoß aus organischen Nitroverbindungen, Äthylnitrit und Äthylnitrat

K. JÄGER und A. HENGLER

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforschg. 22 a, 700—704 [1967]; eingegangen am 23. Dezember 1966)

Negative ion formation by electron impact has been studied in nitromethane, nitroethane, nitrobenzene, tetranitromethane, ethylnitrite and ethylnitrate. Appearance potentials, ionization efficiency curves and kinetic energies of negative ions were measured by using a Fox ion source. The electron affinities of C_2H_5O and of $C(NO_2)_3$ are discussed as well as the energetics of processes which yield NO_2^- . The electron capture in nitrobenzene and tetranitromethane leads to molecular ions [$C_6H_5NO_2^-$ in high, $C(NO_2)_4^-$ in very low intensity] besides many fragment ions. A number of product ions from negative ion-molecule reactions has also been found.

Während die Bildung positiver Ionen aus organischen Nitroverbindungen^{1–3}, Äthylnitrit⁴ und Äthylnitrat⁵ durch Elektronenstoß bereits untersucht worden ist, hat man bisher nur wenige Versuche zur Beobachtung negativer Ionen aus solchen Verbindungen angestellt. In einer früheren Mitteilung haben wir die Bildung von O^- aus Nitromethan und von $C_6H_5NO_2^-$ aus Nitrobenzol erwähnt^{6,7}. Vor kurzem wurden Ausbeutekurven von NO_2^- und $C_6H_5NO_2^-$ aus Nitrobenzol beschrieben⁸. Hydratisierte Elektronen, die durch ionisierende Strahlung

in Wasser frei gemacht werden, reagieren mit Nitroverbindungen mit großer Geschwindigkeit, wobei es meist zur Bildung des negativen Molekellions kommt^{9,10}; im Falle des Tetranitromethans wird unter diesen Umständen eine Nitrogruppe abgespalten^{11,12}. Im folgenden wird über Elektronenstoßversuche an Nitroverbindungen, Äthylnitrit und Äthylnitrat im Massenspektrometer berichtet.

Die experimentelle Anordnung (CH-4-Atlas-Massenspektrometer mit Fox-Ionenquelle) sowie die Methode zur Bestimmung von Auftrittspotentialen

¹ J. COLLIN, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **23**, 194 [1954].

² R. J. KANDEL, J. Chem. Phys. **23**, 84 [1955].

³ S. TSUDA u. W. H. HAMILL, Advan. Mass Spectrometry, The Institute of Petroleum, London, Vol. 3, 249 [1966].

⁴ L. D'OR u. J. COLLIN, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **22**, 285 [1953].

⁵ E. COLLIN, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **32**, 133 [1963].

⁶ A. HENGLER u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. **31**, 1426 [1959].

⁷ A. HENGLER u. G. A. MUCCINI, in “Chemical Effects of Nuclear Transformations”, Internat. Atomic Energy Agency, Vol. 1, 89 [1961].

⁸ L. G. CHRISTOPHORUS, R. N. COMPTON, G. S. HURST u. P. W. REINHARDT, J. Chem. Phys. **45**, 536 [1966].

⁹ K.-D. ASMUS, A. HENGLER u. G. BECK, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 459 [1966].

¹⁰ K.-D. ASMUS, A. WIGGER u. A. HENGLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 862 [1966].

¹¹ K.-D. ASMUS u. A. HENGLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 348 [1964].

¹² K.-D. ASMUS, A. HENGLER, M. EBERT u. J. P. KEENE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 657 [1964].



und kinetischen Energien beim Auftrittspotential sind bereits beschrieben worden¹³. Als Eichgas für die Messung des Auftrittspotentials und der kinetischen Energie der Fragmente diente SF_6^- , in dem das SF_6^- -Ion ohne kinetische Anfangsenergie bei praktisch null eV¹⁴ entsteht. Die Halbwertsbreite der SF_6^- -Bande war kleiner als 0,2 eV. Alle Untersuchungen wurden bei einem Druck von 5 Torr im Gasvorratsbehälter des Massenspektrometers und einem mittleren Elektronenauffängerstrom von $0,5 \mu\text{A}$ durchgeführt; die Ionenintensitäten sind daher in allen Abbildungen dieser Arbeit miteinander vergleichbar. Ein Skalenteil der Ionenstromdifferenz entspricht einem Wirkungsquerschnitt von etwa 10^{-19} cm^2 ; man gelangte zu dieser Beziehung, indem die Ausbeutekurve für O^- aus CO_2 unter obigen Standardbedingungen aufgenommen und der Wirkungsquerschnitt im ersten Resonanzmaximum bei 4,2 eV von $1,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ ¹⁵ der Berechnung zugrunde gelegt wurde.

Experimentelle Ergebnisse

Die Ionisationsausbeutekurven (Ionenstromdifferenz ΔI gegen Elektronenenergie E in eV) aller beobachteten negativen Ionen sind in den Abbildungen 1 bis 6 zu finden. Wenn eine eindeutige oder sehr wahrscheinliche Formel für die elementare Zusammensetzung eines Ions nicht gegeben werden kann, ist an der betreffenden Ausbeutekurve nur die Massenzahl vermerkt. Zur näheren Beschreibung der Kurven sei folgendes bemerkt:

Nitromethan und Nitroäthan: Das NO_2^- -Ion erscheint aus beiden Verbindungen mit der höchsten Intensität. Aus Nitromethan wird es mit $AP = 0,3$ eV, aus Nitroäthan mit $AP = 0,4$ eV gebildet. Die Ausbeutekurven der meisten übrigen negativen Ionen haben mehrere Maxima; diese dürften Einfangprozessen entsprechen, bei denen mehrere neutrale Bruchstücke oder angeregte Fragmente entstehen. In einigen Fällen liegen die niedrigeren Auftrittspotentiale eng nebeneinander, so daß eine gewisse „Feinstruktur“ im Anfangsbereich der Ionisationsausbeutekurve zu beobachten ist. Typische Beispiele sind die Ausbeutekurven für CNO^- , O^- und das Fragment mit der Massenzahl 17, welches vermutlich das OH^- -Ion darstellt. Die Maxima bei 5,8 und 8,5 eV in der Ausbeutekurve des O^- -Ions aus Nitromethan

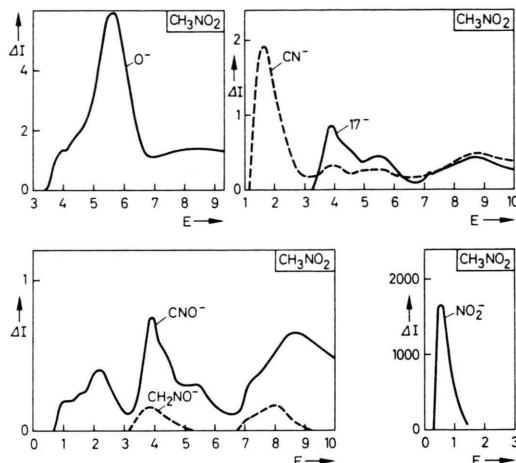


Abb. 1. Ausbeutekurven (Ionenstromdifferenz ΔI in Skalenteilen gegen Elektronenenergie E in eV) der Ionen aus Nitromethan.

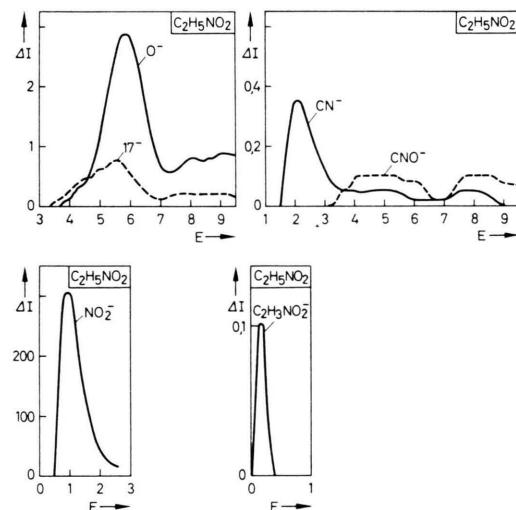


Abb. 2. Ausbeutekurven der Ionen aus Nitroäthan.

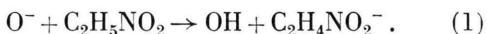
liegen um etwa 0,5 eV höher, als früher gemessen wurde⁷. Vielleicht röhrt dies daher, daß damals eine konventionelle Ionenquelle verwendet wurde, bei der die Energieskala nicht zuverlässig war. Außerdem konnte die damals beschriebene Bande für O^- aus CH_3NO_2 bei praktisch null eV nicht wiedergefunden werden. In keinem Fall war das negative Molekelion zu beobachten. Allgemein ist die Ausbeute negativer Ionen aus Nitroäthan kleiner als aus Nitromethan. Negative Ionen aus Nitromethan, die im Verlauf von Ion-Molekel-Reaktionen gebildet werden, sind früher

¹³ K. JÄGER u. A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. **21a**, 1251 [1966].

¹⁴ W. M. HICKAM u. R. E. FOX, J. Chem. Phys. **25**, 642 [1956].

¹⁵ G. J. SCHULZ, Phys. Rev. **128**, 178 [1962].

schn beschrieben worden^{6, 7}. In Nitroäthan fanden wir den Prozeß



Äthylnitrit: Hier ist ein Vergleich mit Nitroäthan von Interesse, weil beide Verbindungen die gleiche Elementar-Zusammensetzung haben. Bemerkenswert erscheint, daß negative Ionen aus Äthylnitrit mit viel größeren Intensitäten gebildet werden als aus den oben erwähnten Nitroverbindungen. Ferner ist das NO_2^- -Ion, das in den Nitroalkanen am häufigsten auftritt, nur in Spuren nachweisbar. Intensitätsstärkstes Ion aus Äthylnitrit ist das Äthoxyanion aus folgender Reaktion:



Recht häufig wird auch das um zwei Wasserstoffatome ärmere Ion $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ gebildet:



Mit etwa gleicher Intensität wie $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ erscheint ein negatives Ion bei der Massenzahl 31, dem wohl die Struktur NOH^- zuzuordnen ist. Bemerkenswert ist, daß viele Bruchstückionen bereits bei null eV auftreten, d. h. alle diese dissoziativen Einfangprozesse exotherm sind.

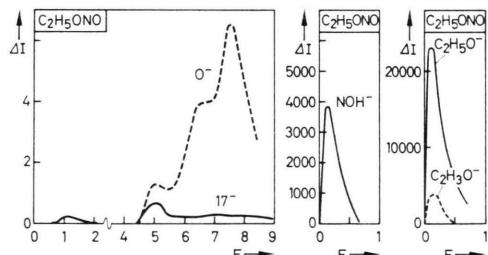


Abb. 3. Ausbeutekurven der Ionen aus Äthylnitrit.

Das Mutterion $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}^-$ wird nicht direkt durch Elektroneneinfang gebildet. Man beobachtet aber bei der entsprechenden Massenzahl von 75 einen Ionenstrom, der dem Quadrat des Druckes im Vorratsbehälter proportional ist. Offenbar wird $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}^-$ durch Elektronenübertragung von einem primären Ion auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ erzeugt. Als primäre Ionen kommen $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ oder NOH^- in Frage. Bei den Massenzahlen 15, 30, 41 und 60 waren ebenfalls sekundäre Ionen zu beobachten, für die die gleichen Vorgänger in Betracht zu ziehen sind. Die Intensitäten im Maximum der Ionisationsausbeutekurven aller dieser sekundären Ionen sind kleiner als 20 Skalenteile.

Äthylnitrat: Die Spaltung der $\text{O}-\text{NO}_2$ -Bindung erfolgt hier wie bei der entsprechenden Bindungsspaltung in Äthylnitrit am häufigsten. Dies erkennt man an den hohen Intensitäten der Ionen NO_2^- und $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ aus den Prozessen

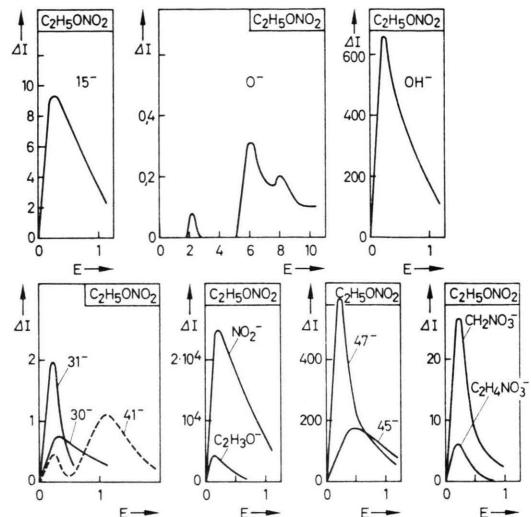
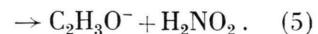


Abb. 4. Ausbeutekurven der Ionen aus Äthylnitrat.

Zu den Spaltungsprozessen an der $\text{O}-\text{NO}_2$ -Bindung sind auch die Reaktionen



zu zählen, wenn man den Ionen der Massenzahlen 45 und 47 die Strukturen $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ bzw. HNO_2^- zuschreibt. Bemerkenswert ist die relativ hohe Intensität des OH^- -Ions. Die C–C- und die C–H-Bindung werden recht selten gespalten, wie die niedrigen Intensitäten der Ionen CH_2NO_3^- und $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3^-$ anzeigen. Das Molekilion $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3^-$ wurde nicht gefunden. Viele Fragment-Ionen treten bereits bei praktisch null eV auf; offenbar sind alle diese dissoziativen Einfangprozesse exotherm.

Bei der Massenzahl 62 des NO_3^- -Ions war ein Ionenstrom zu beobachten, dessen Stärke dem Quadrat des Gasdruckes proportional ist. Es handelt sich offenbar um ein Produkt-Ion aus einer Ion-Moleköl-Reaktion. Als Vorgänger kommt eines der intensitätsstärksten primären Ionen wie NO_2^- oder $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ in Frage. Die Intensität bei $M=62$ betrug 10 Skalenteile im Maximum der Ionisationsausbeutekurve.

Nitrobenzol: Das häufigste Ion ist hier das Mutterion $C_6H_5NO_2^-$ aus dem direkten Elektroneneinfang



Das $C_6H_5NO_2^-$ -Ion aus der Reaktion nach Gleichung (8) ist sehr wahrscheinlich metastabil, da es mit der Elektronenaffinität des Nitrobenzols behaftet ist. Wir haben dies bereits früher bei der Besprechung von Ion-Moleköl-Reaktionen diskutiert, die durch dieses Ion ausgelöst werden⁷. Der hohen Stabilität dieses Ions in der Gasphase entspricht seine lange Lebensdauer in Lösung, die bei pulsradiolytischen⁹ und elektrochemischen^{16, 17} Versuchen beobachtet worden ist. Wie Abb. 5 zeigt, nimmt der $C_6H_5NO_2^-$ -Strom bei höheren Elektronenenergien rasch ab. Man beobachtet jedoch um 1 eV und 4 eV kleine, intensitätsgleiche Maxima (ca. 20 Skalenteile), die dem Quadrat des Gasdruckes proportional sind. Die hier erzeugten $C_6H_5NO_2^-$ -Ionen dürften aus der Abstoppung von Elektronen durch Anregung von $C_6H_5NO_2$ -Molekülen und anschließendem Einfang er-

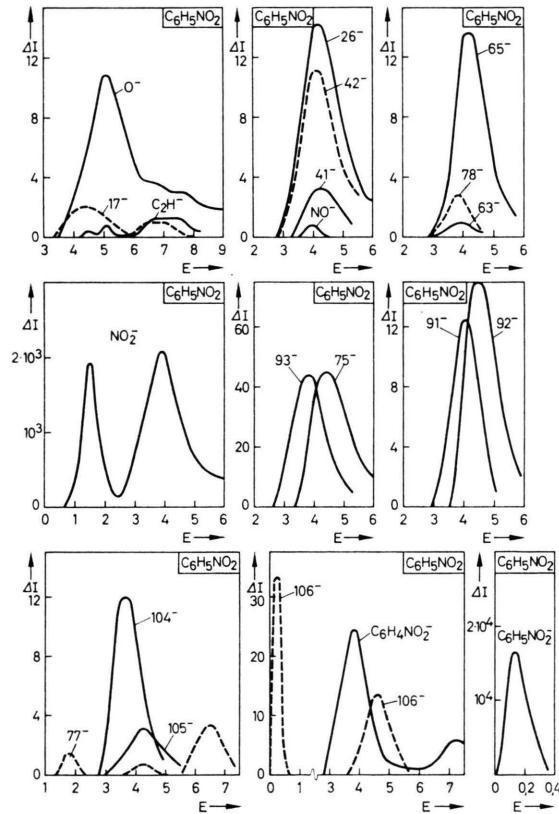


Abb. 5. Ausbeutekurven der Ionen aus Nitrobenzol.

¹⁶ W. KEMULA u. R. SIODA, Nature **197**, 588 [1963].

¹⁷ B. KASTENING, Electrochim. Acta **9**, 241 [1964].

zeugt werden; dieser Effekt ist in anderen Gasen und Gasmischungen bereits nachgewiesen worden¹⁸.

NO_2^- wird aus $C_6H_5NO_2$ ebenfalls gebildet. Die Ionisationsausbeutekurve weist zwei Maxima auf; die entsprechenden Auftrittspotentiale betragen 1,0 und 2,6 eV; sie liegen um etwa 0,6 eV höher, als kürzlich von anderen Autoren gefunden wurde⁸. Außerdem entstehen zahlreiche Ionen mit kleiner Intensität, von denen viele nur durch Einfangprozesse gebildet werden, bei denen der Benzolring gesprengt wird.

Tetranitromethan: Häufigstes Bruchstück ist das durch Abspaltung zweier neutraler NO_2 -Gruppen entstehende $C(NO_2)_4^-$ -Ion mit $AP = 0,8$ eV. Recht oft wird auch nur eine NO_2 -Gruppe abgespalten, wobei das $C(NO_2)_3^-$ -Ion entsteht; dieser Prozeß tritt in wäßriger Lösung beim Elektroneneinfang so gut wie ausschließlich ein^{11, 12}. Zu den Bruchstücken mit relativ großer Intensität gehört ferner das NO_2^- -Ion, dessen erstes Auftrittspotential 1,5 eV beträgt. Häu-

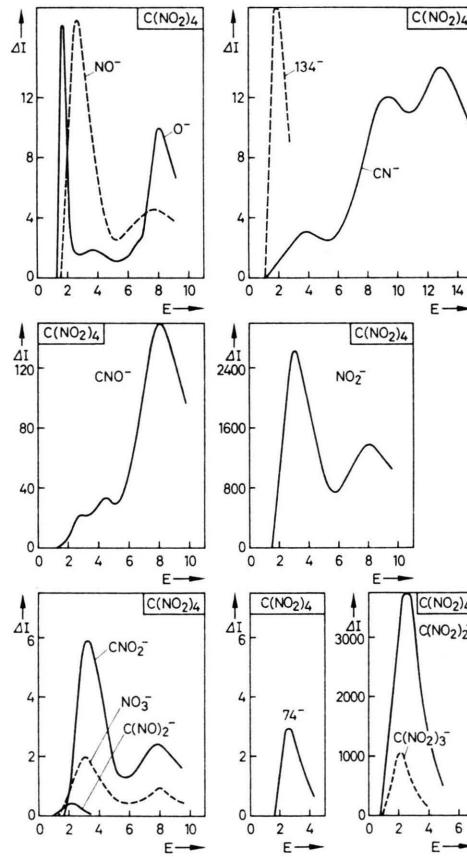


Abb. 6. Ausbeutekurven der Ionen aus Tetranitromethan.

¹⁸ G. JACOBS u. A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. **19 a**, 906 [1964].

fig werden auch O^- und NO^- gebildet. Bemerkenswert erscheint, daß die Wirkungsquerschnitte der Prozesse, die zu CN^- und CNO^- führen, nicht im ersten, sondern in einem der bei höheren Energien stattfindenden Resonanzefangprozesse am größten sind.

Das negative Mutterion $C(NO_2)_4^-$ war in Spuren bei etwa 0 eV der Elektronenenergie zu beobachten, wenn man den Elektronenstrom auf 50 μA erhöhte und an Stelle des Fox-Betriebes die Ionenquelle in konventioneller Weise arbeiten ließ. Aus der Druckabhängigkeit der Intensität war zu schließen, daß $C(NO_2)_4^-$ ähnlich wie das negative Mutterion des Nitrobenzols direkt durch Elektroneneinfang gebildet wird.

Energetische Beziehungen

Unter der Voraussetzung, daß die innere Energie der Fragmente beim ersten Auftrittspotential eines Ions A^- gleich Null ist, errechnet man einen unteren Grenzwert der Elektronenaffinität $EA(A)$ bzw. einen oberen Wert der Dissoziationsenergie $D(A - B)$ nach folgenden Beziehungen:

$$EA(A) \geq D(A - B) - AP(A^-) + \dot{U}E_a, \quad (9)$$

$$D(A - B) \leq AP(A^-) + EA(A) - \dot{U}E_a; \quad (10)$$

$D(A - B)$ bedeutet die für die Dissoziation der Molekel AB aufzuwendende Energie. $\dot{U}E_a$ stellt die kinetische Energie der Fragmente (Übergangsenergie) beim Auftrittspotential $AP(A^-)$ dar¹³. In Tab. 1 findet man eine Zusammenstellung der gemessenen Übergangsenergien einiger Ionen.

Für die Dissoziationsenergien $D(CH_3 - NO_2)$ und $D(C_2H_5 - NO_2)$ werden Werte zwischen 2,5 und 2,7 eV angegeben^{1, 2, 19-22}, aus denen sich zusammen mit den Zahlen nach Tab. 1 eine maximale untere Grenze für $EA(NO_2)$ von 3,0 eV ergibt. Nun scheint $EA(NO_2)$ recht gut bekannt zu sein; da Cl^- ein Elektron an NO_2 überträgt, muß $EA(NO_2)$ größer als $EA(Cl) = 3,8$ eV sein²³. Tatsächlich ist für $EA(NO_2)$ ein Wert von 4,0 eV diskutiert worden²⁴. Demnach scheinen entweder die oben erwähnten Dissoziationsenergien zu klein zu sein oder die Fragmente beim dissoziativen Elektroneneinfang unter Bildung von NO_2^- mit erheblicher innerer Energie von ca. 1,0 eV zu entstehen. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt

¹⁹ E. WICKE, Ergeb. Exakt. Naturw. **20**, 1 [1942].

²⁰ E. WICKE, Landolt-Börnstein, 1. 2. Teil, 25 [1951].

²¹ P. GRAY, Trans. Faraday Soc. **51**, 1367 [1955].

²² R. J. REED, Ion Production by Electron Impact, Academic Press, London, New York 1962, S. 36-37.

Substanz	Ion	AP eV	$\dot{U}E_a$ eV
CH_3NO_2	NO_2^-	0,3	0,6
$C_2H_5NO_2$	NO_2^-	0,4	0,5
C_2H_5ONO	NOH^-	0,0	0
	$C_2H_3O^-$	0,0	0
	$C_2H_5O^-$	0,0	0,2
$C_2H_5ONO_2$	OH^-	0,0	0,5
	$C_2H_3O^-$	0,0	1,2
	45^-	0,0	0,8
	NO_2^-	0,0	1,5
	47^-	0,0	0,4
$C_6H_5NO_2$	NO_2^-	1,0	0,2
	$C_6H_5NO_2^-$	0,0	0
$C(NO_2)_4$	NO_2^-	1,5	1,4
	$C(NO_2)_3^-$	0,8	0,5

Tab. 1. Auftrittspotentiale und zugehörige Übergangsenergien einiger Ionen.

man bei der Diskussion der an Nitrobenzol erhaltenen Ergebnisse. Für die Abspaltung von NO_2 aus Nitrobenzol sollen nur 2,7 eV erforderlich sein²⁰. Mit $EA(NO_2) = 4,0$ eV errechnet man nach den Daten in Tab. 1 eine obere Grenze für $D(C_6H_5 - NO_2)$ von 4,8 eV, die aber viel zu hoch erscheint. Mit der Dissoziationsenergie $D(C_2H_5O - NO_2)$ in Äthynitrat von 1,56 eV²⁵ und den Zahlen nach Tab. 1 errechnet sich ein Energiedefizit von 0,9 eV, das vielleicht auch der Anregung der Fragmente entspricht.

Mit $D(C_2H_5O - NO) = 1,7$ eV^{21, 25} erhält man durch Kombination mit den entsprechenden Daten der Tab. 1:

$$EA(C_2H_5O) \geq 1,9 \text{ eV}.$$

Mit den Auftrittspotentien der Ionen NO_2^- und $C(NO_2)_3^-$ aus Tetranitromethan und den entsprechenden Übergangsenergien errechnet sich die Differenz der Elektronenaffinität beider Ionen

$$\begin{aligned} EA(NO_2) - EA(C(NO_2)_3^-) &= \\ &= AP(C(NO_2)_3^-) - AP(NO_2^-) \\ &\quad + \dot{U}E_a(NO_2^-) - \dot{U}E_a(C(NO_2)_3^-) \end{aligned}$$

vorausgesetzt, daß die überschüssige innere Energie der Fragmente bei beiden Dissoziationsprozessen gleich groß ist. Mit den Daten der Tab. 1 erhält man für diese Differenz 0,2 eV. Die Elektronenaffinität des $C(NO_2)_3^-$ -Radikals dürfte daher ungefähr

$$EA(C(NO_2)_3) \approx 3,8 \text{ eV}$$

sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums.

²³ R. K. CURRAN, Phys. Rev. **125**, 1, 910 [1962].

²⁴ A. L. FARRAGHER, F. M. PAGE u. R. C. WHEELER, Disc. Faraday Soc. **37**, 203 [1964].

²⁵ J. G. CALVERT u. J. N. PITTS, Photochemistry, Wiley, New York 1966, S. 826.