

DESY SR-74/2  
Februar 1974

Photoreaktionen kleiner organischer Moleküle II

Die Photoionenspektren der Isomeren

Propylen - Cyclopropan und Acetaldehyd - Äthylenoxyd

von

DESY-Bibliothek

15. MRZ. 1974

R. Kräbig, D. Reinke, H. Baumgärtel

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.*

To be sure that your preprints are promptly included in the  
HIGH ENERGY PHYSICS INDEX ,  
send them to the following address ( if possible by air mail ) :

DESY  
Bibliothek  
2 Hamburg 52  
Notkestieg 1  
Germany

## PHOTOREAKTIONEN KLEINER ORGANISCHER MOLEKÜLE II

### Die Photoionenspektren der Isomeren Propylen - Cyclopropan und Acetaldehyd - Äthylenoxyd

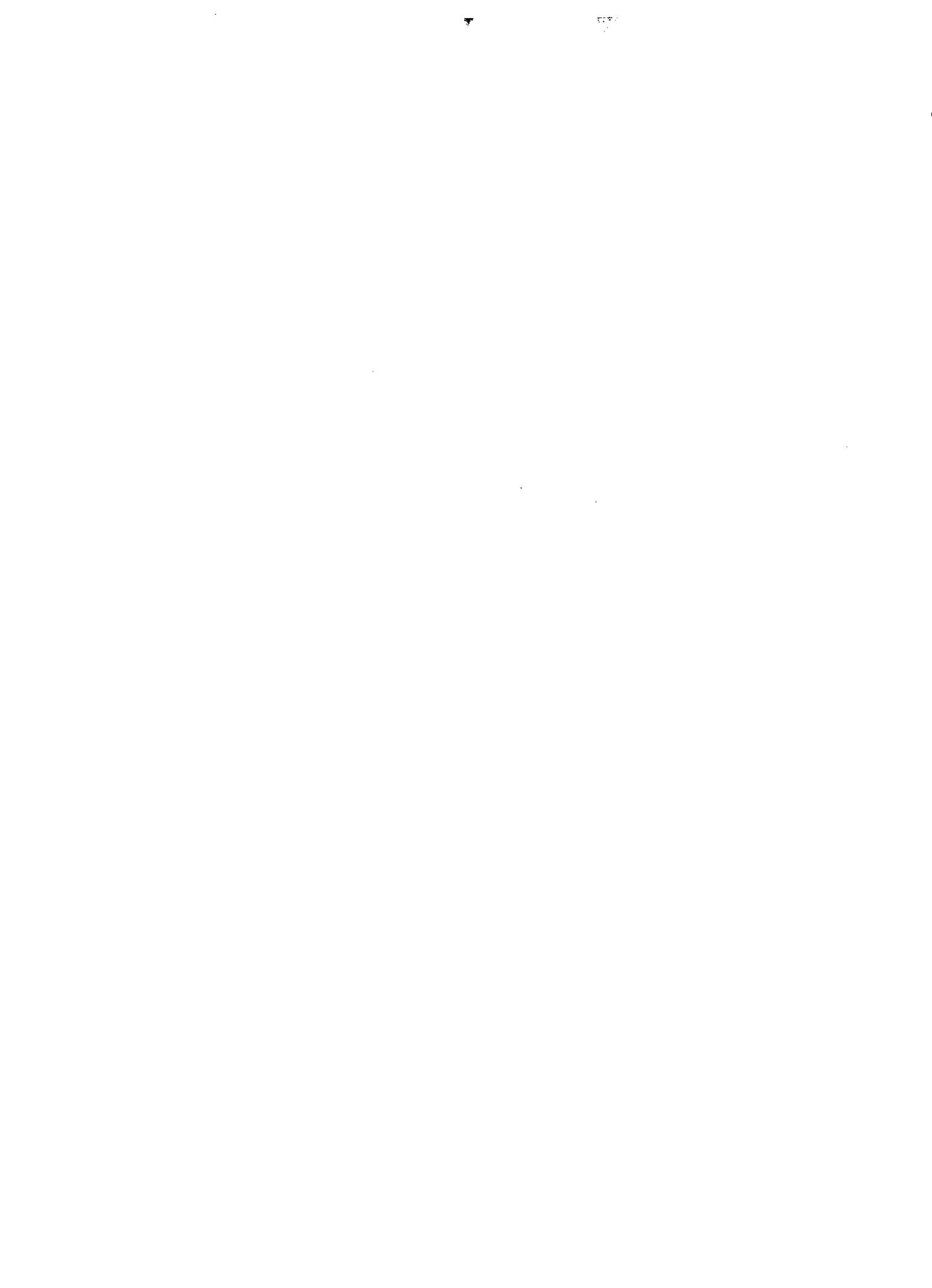
R. Kräbig, D. Reinke, H. Baumgärtel

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br.<sup>+</sup>

*Es werden die Photoionenspektren von Propylen, Cyclopropan, Acetaldehyd und Äthylenoxyd im Energiebereich von 9 bis 27 eV mitgeteilt. Aus den Auftretspotentialen von Photoreaktionen werden die Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte berechnet und der Verlauf der beobachteten Reaktionen diskutiert. Die Produkte der Photodissoziation isomerer Verbindungen werden verglichen. Einige Ionisierungspotentiale und Bindungsenergien werden ermittelt.*

*The photoion spectra of propylene, cyclopropane, acetaldehyde and ethylene oxide were measured in the energy range from 9 to 27 eV. From appearance potentials of photoreactions heats of formation of the reaction products are calculated and the nature of the corresponding reactions is discussed. The photoproducts of isomers will be compared. Some ionization potentials and bond energies are obtained.*

<sup>+</sup> Die Experimente wurden am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg durchgeführt.



## 1. Einleitung

Die Photoionisation und Photodissoziation von Molekülen mit monochromatischem Licht führt zu Kationen, die massenspektroskopisch beobachtet werden können. Den Photoionenspektren, die auf diese Weise gewonnen werden, kann man Auftrittspotentiale entnehmen, die für die ablaufenden Reaktionen charakteristisch sind. Aus den Auftrittspotentialen von Photoreaktionen können Bildungsenthalpien, Bindungsenergien und Ionisierungsenergien berechnet werden. Die Masse und die Bildungsenthalpie des beobachteten Ions erlauben die Formulierung einer Bruttoreaktionsgleichung für den ablaufenden Prozeß. In früheren Arbeiten<sup>1,2</sup> wurden die Photoionenspektren einiger Halogenäthylene mitgeteilt. Im vorliegenden Beitrag wird das Verhalten der Isomerenpaare Propylen-Cyclopropan und Acetaldehyd-Äthylenoxyd untersucht und verglichen. Dabei beschränken wir uns zunächst auf die thermodynamische Auswertung der Auftrittspotentiale. In einer späteren Mitteilung werden die differentiellen Photoionenspektren mit den Absorptionsspektren und Photoelektronenspektren dieser Verbindungen verglichen.

## 2. Methodische Grundlagen

Die Absorption von Licht wird durch die Beziehung

$$I(h \cdot \nu) = I_0(h \cdot \nu) \exp(-n \cdot \sigma_t \cdot l)$$

erfaßt. Darin bedeuten:

- $I_0$  einfallender Photonenfluß
- $I$  transmittierter Photonenfluß
- $n$  Zahl der absorbierenden Moleküle pro  $\text{cm}^3$
- $\sigma_t$  totaler Absorptionsquerschnitt
- $l$  Länge der Absorptionsstrecke in cm

Der totale Absorptionsquerschnitt kann als Summe partieller Wirkungsquerschnitte dargestellt werden:

$$\sigma_t = \sigma_a + \sigma_i + \sigma_d + \sigma_{St}$$

- $\sigma_a$  Photonenanregungsquerschnitt
- $\sigma_i$  Photoionisationsquerschnitt
- $\sigma_d$  Photodissoziationsquerschnitt
- $\sigma_{St}$  Photonenstreuquerschnitt

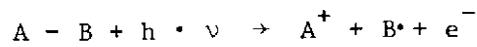
Der totale Absorptionsquerschnitt  $\sigma_t$  kann experimentell aus dem Verhältnis  $I/I_0$  in Absorptionsmessungen ermittelt werden. In den vorliegenden Photoionenspektren werden relative Ionenausbeuten IA angegeben,

$$IA = \frac{\text{Zahl der erzeugten Ionen} \quad \text{pro sec}}{\text{Zahl der transmittierten Photonen} \quad \text{pro sec}}$$

die unter den experimentellen Bedingungen relativen Ionisierungsquerschnitten  $\sigma_i$  bzw. Dissoziationsquerschnitten  $\sigma_d$  proportional sind.

Die vorliegenden Ionenspektren wurden durch monochromatische Anregung über den gesamten untersuchten Energiebereich erhalten, im Gegensatz zu der in der Photoelektronenspektroskopie allgemein üblichen Praxis, bei der das gesamte Photoelektronenspektrum durch Anregung mit einer Resonanzlinie (i. a. He I = 21,22 eV) erzeugt wird. Es erschien uns deshalb besser, im vorliegenden Fall zur Abgrenzung von Photoelektronenspektren genauer von Resonanz-Photoionenspektren zu sprechen.

Beim Auftrittspotential AP einer Photoreaktion



gilt die thermodynamische Beziehung:

$$\begin{aligned} AP(A^+) &= \Delta H_f(A^+) + \Delta H_f(B \cdot) - \Delta H_f(A-B) + E \\ &= D(A-B) + IP(A) + E \end{aligned}$$

Dabei bedeuten:

$\Delta H_f(A^+, B \cdot, A-B)$	Bildungsenthalpien von $A^+$ , $B \cdot$ , $A-B$
$D(A-B)$	Dissoziationsenergie der Bindung $A-B$
$IP(A)$	Ionisierungsenergie von $A$

Der Term E enthält eventuell auftretende kinetische Energien sowie Anregungsenergien innerer Freiheitsgrade der Reaktionsprodukte. Im allgemeinen ist E beim Auftrittspotential jedoch Null oder vernachlässigbar klein. Die Berechnung von Bildungsenthalpien, Bindungsenergien und Ionisierungspotentialen ist dann unter Zuhilfenahme von Literaturdaten möglich. Es ist jedoch zu beachten, daß bei den Elektronenstoßmessungen, die den meisten Literaturdaten zugrundeliegen, die Auftrittspotentiale um 0,5 - 1 eV höher angegeben werden als entsprechende Daten aus Photoionisationsmessungen.

### 3. Experimenteller Teil

Eine ausführliche Beschreibung des experimentellen Aufbaues (Abb. 1 und 2) wurde anderweitig veröffentlicht<sup>1,3,4</sup>.

Als Lichtquelle dient die Strahlung des 7,5 GeV-Elektronenbeschleunigers DESY; Abbildung 3 zeigt die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung eines auf verschiedene Endenergien beschleunigten Elektrons<sup>5,6</sup>. Die Synchrotronstrahlung wird bei senkrechtem Einfall durch einen Monochromator in modifizierter Wadsworth-Montierung ohne Eintrittsspalt über ein Konkavgitter (Bausch und Lomb 1200 Strich/mm, Radius 2217,6 mm, Blaze 1. Ordnung 600 Å) spektral zerlegt<sup>7</sup>. Die Dispersionsebene steht senkrecht zur Synchrotronebene, die optimale Auflösung beträgt 0,7 Å. Nach dem Monochromatoraustrittsspalt durchsetzen die Photonen die Ionisationskammer, die transmittierten Photonen werden über die Fluoreszenz eines Na-Salicylatfensters mit einem Multiplier nachgewiesen. Die Fluoreszenzausbeute des Na-Salicylats kann im verwendeten Energiebereich als konstant angesehen werden<sup>8</sup>. Der Druck in der Ionisationskammer beträgt am Gaseinlaß  $10^{-4} - 10^{-3}$  Torr.

Die in der offenen Ionisationskammer erzeugten Ionen werden elektrostatisch auf den Eintrittsspalt des Quadrupolspektrometers (Balzers QMG 101) fokussiert. Zum Nachweis der massenselektierten Ionen wurde ein Channeltron (Bendix 4028, Valvo B 318 BL) verwendet. Zur Aufnahme der Photoionenspektren wird bei einer Wellenlänge eine bestimmte Masse und eine gewisse Anzahl von Photonenimpulsen vorgegeben. Nach Erreichen der Photonenzahl wird der Zählvorgang beendet. Die Meßdaten (Ionenzahl, Photonenzahl, Wellenlänge, Meßzeit) werden über eine Teletype ausgegeben (SEN-300-Elektronik). Anschließend wird über einen Schrittmotor (1 Schritt = 0,27 Å) eine neue Wellenlänge eingestellt und erneut gemessen. Die Meßergebnisse werden mit Hilfe einer speziellen Datenverarbeitung<sup>9</sup> weiterverarbeitet. Die Spektren in den Abbildungen 4, 5, 7, 8, stellen eine Mittelung über mehrere Messungen dar. Zur Bestimmung der Auftrittspotentiale wurden die unmittelbar gefundenen Werte um die spektrale Halbwertsbreite korrigiert<sup>10</sup>.

Die verwendeten Substanzen sind käufliche Produkte, Verunreinigungen ließen sich massenspektroskopisch nicht feststellen.

### 4. Meßergebnisse und ihre Auswertung

Die Abbildungen 4, 5, 7, 8 zeigen die Photoionenspektren, die aus Propylen, Cyclopropan, Acetaldehyd und Äthylenoxyd erhalten wurden. Die eingetragenen

Pfeile geben die Lage der verschiedenen Ionisierungspotentiale  $I_i$  der entsprechenden Photoelektronenspektren an. In den Tabellen 2, 3, 7 und 8 sind die Auftrittspotentiale der beobachteten Ionen und entsprechende Vergleichsdaten aus der Literatur, die aus unseren Messungen berechneten Bildungsenthalpien der Ionen und ihre relativen Ausbeuten bei Einstrahlung von Licht der Energie 22,5 eV (552 Å) zusammengefaßt. Tabelle 1 enthält die bei Berechnungen benützten Bildungsenthalpien aus der Literatur. Die Bezugstemperatur ist in allen Fällen 298° K.

#### 4.1. Photoionisation und Photodissoziation von Propylen und Cyclopropan

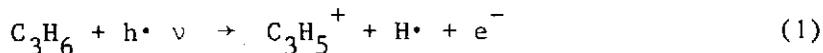
##### Masse 42

Wir haben für das Ionisierungspotential des Propylens den Wert  $AP(C_3H_6^+) = 9,73 \pm 0,01$  eV gefunden; er stimmt mit den von anderen Autoren in Photoionisationsmessungen gefundenen Werten sehr gut überein, das gleiche gilt für die aus Rydberg-Serien gewonnenen und mit der Photoelektronenspektroskopie ermittelten Daten (Tabelle 2). Die aus Elektronenstoßionisationsmessungen erhaltenen Werte<sup>28-37</sup> schwanken zwischen 9,64 und 10,05 eV. Das Photoionenspektrum von  $C_3H_6^+$  aus Propylen zeigt im Bereich des Auftrittspotentials Schwingungsstruktur (Abb. 6). Wir finden eine Schwingungsbande mit  $\nu = 1300 \pm 80$  cm<sup>-1</sup>. Nicholson<sup>22</sup> gibt 1440  $\pm 30$  cm<sup>-1</sup> an, Person und Nicole<sup>23</sup> 1370 cm<sup>-1</sup> im Gegensatz zu Samson, Marmo und Watanabe<sup>21</sup>, die aus Absorptions- und Photoionisationsmessungen 527 cm<sup>-1</sup> finden.

Die Meßdaten zur Photoionisation von Cyclopropan sind in Tabelle 3 eingetragen. Für das Ionisierungspotential des Cyclopropanes werden verschiedene Werte angegeben, deren Übereinstimmung schlechter als bei Propylen ist (Tabelle 3). Das von uns gemessene Ionisierungspotential  $AP(C_3H_6^+) = 9,91 \pm 0,03$  eV stimmt auffallend gut mit einem neueren Wert von Lossing<sup>37</sup> ( $AP(C_3H_6^+) \leq 9,93$  eV) aus Elektronenstoßionisationsmessungen überein. Das Photoionenspektrum des Molekülions hat im Auftrittsgebiet nicht die Gestalt einer Stufenfunktion (Abb. 6). Da experimentelle Gründe für dieses Verhalten ausgeschlossen werden können, liegt der Verdacht nahe, daß die Schwingungsstruktur durch eine chemische Reaktion gelöscht wird, in Analogie zu dem bei Fragmentierungsprozessen beobachteten Verhalten. Dabei ist an eine Ringöffnung zu denken, wie sie bereits von Field<sup>41</sup> im Anschluß an Elektronenstoßionisationsmessungen diskutiert wurde. Man kann deshalb mit dem berechneten  $\Delta H_F$ -Wert keine bestimmte Struktur verknüpfen.

## Masse 41

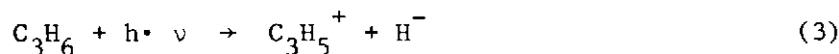
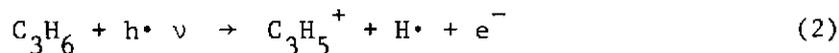
Das Ion mit der Masse 41 ( $C_3H_5^+$ ) tritt in den Massenspektren von Propylen und Cyclopropan am intensivsten auf (Tabellen 2 und 3). Als Auftrittspotential für dieses Ion aus Propylen finden wir  $AP(C_3H_5^+) = 11,88 \pm 0,03$  eV. Den gleichen Wert hat Lossing<sup>37,47</sup> in neueren Elektronenstoßmessungen an Propylen beobachtet. Legt man die Photodissoziation unter Wasserstoffabspaltung



(Gleichung 1) zugrunde, so errechnet man als Bildungsenthalpie des  $C_3H_5^+$ -Ions  $\Delta H_f(C_3H_5^+) = 227 \pm 1$  Kcal/Mol. Für das entstehende Ion nehmen wir Allylstruktur ( $CH_2 = CH - CH_2^+$ ) an, zumal diese Bildungsenthalpie mit der Bildungsenthalpie des Allylkations  $\Delta H_f(Allyl^+) = 226 \pm 2$  Kcal/Mol übereinstimmt, die Lossing<sup>37</sup> mittels Elektronenstoß an verschiedenen Substanzen ermittelt hat.

Aus Ergebnissen kinetischer Untersuchungen gibt Kerr<sup>48</sup> als Dissoziationsenergie für die Bindung Allyl-H  $85 \pm 1$  Kcal/Mol an. Golden und Benson<sup>49</sup> finden  $D(Allyl-H) = 88,6 \pm 1,1$  Kcal/Mol. Mit diesem Wert und dem obigen Auftrittspotential errechnet man eine Ionisierungsenergie  $IP(Allyl) = 8,04 \pm 0,08$  eV für das Allylradikal. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Lossing<sup>47</sup> angegebenen Wert  $IP(Allyl) = 8,07 \pm 0,03$  eV überein; der mittels Elektronenstoß bei der Pyrolyse von Allylmethylnitrit ( $CH_2 = CH-CH_2-CH_2-ONO$ ) gemessen wurde. Ältere Messungen<sup>50,51</sup> haben höhere Werte (8,16 eV; 8,15 eV) für dieses Ionisierungspotential ergeben.

Das Photoionenspektrum der Masse 41 aus Cyclopropan ist durch einen sehr langsamen Abfall im Auftrittsgebiet zwischen 10,5 und 12,0 eV gekennzeichnet, der sich jedoch deutlich in zwei Gebiete mit unterschiedlicher Steigung der Photoionenkurve trennen läßt. Dieses Verhalten weist auf die Überlagerung zweier Photoreaktionen hin. Die Photoreaktionen (Gleichung 2 und 3) unterscheiden

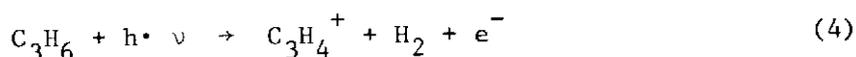


sich durch das Auftreten des Wasserstoffatoms bzw. des Hydridions. Ähnliche Verhältnisse beobachtete Chupka<sup>52,117</sup> bei Photoionisationsstudien an Methan, Äthan, Propan und Butan. Als Auftrittspotential für die Reaktionen 2 und 3 ermittelten wir  $AP(C_3H_5^+) = 11,44 \pm 0,05$  bzw.  $AP(C_3H_5^+) = 10,74 \pm 0,09$  eV. Der erste Wert

stimmt praktisch mit dem von Lossing<sup>37</sup> in Elektronenstoßionisationsmessungen an Cyclopropan gefundenen Wert (11,49 eV) überein. Mit den Auftrittspotentialen errechnet man entsprechend Gleichung 2 und 3 Bildungsenthalpien des  $C_3H_5^+$ -Ions zu  $\Delta H_f(C_3H_5^+) = 224 \pm 2$  Kcal/Mol bzw.  $227 \pm 3$  Kcal/Mol. Diese Werte liegen nahe dem obigen Wert für das  $C_3H_5^+$ -Ion aus Propylen und innerhalb der Fehlergrenze der von Lossing<sup>37</sup> angegebenen Bildungsenthalpie des Allylkations ( $226 \pm 2$ ), d. h. bei den beobachteten Photodissoziationen entsteht das Allylkation und kein Cyclopropylkation; für letzteres nimmt Lossing eine Bildungsenthalpie von  $\geq 241$  Kcal/Mol an<sup>37</sup>, seine Argumente werden durch unsere Messungen bestätigt.

#### Masse 40

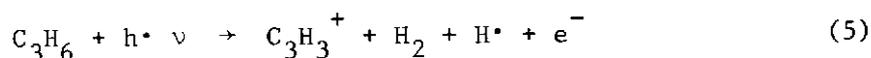
Als Auftrittspotential des Ions  $C_3H_4^+$  ermittelten wir bei Propylen  $AP(C_3H_4^+) = 11,91 \pm 0,03$  eV, bei Cyclopropan  $AP(C_3H_4^+) = 11,64 \pm 0,15$  eV. Unter Annahme des Photoprozesses (Gleichung 4) errechnet sich als



Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(C_3H_4^+) = 280 \pm 1$  Kcal/Mol bzw.  $\Delta H_f(C_3H_4^+) = 281 \pm 4$  Kcal pro Mol für die Bildung aus Propylen bzw. Cyclopropan. Diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Vergleicht man sie mit den Bildungsenthalpien des Molekülions von Propin und Allen, die aus Photoionisationsmessungen erhalten wurden (Tabelle 4), so ist der Schluß erlaubt, daß den beobachteten  $C_3H_4^+$ -Ionen in beiden Fällen die Propiniumstruktur  $H_3C-C^+ = \dot{C}H$  zugewiesen werden kann.

#### Masse 39

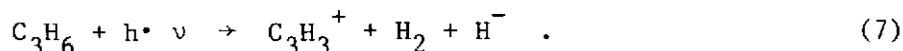
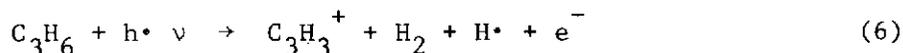
Das Ion  $C_3H_3^+$  tritt nach unseren Messungen aus Propen bei  $AP(C_3H_3^+) = 13,19 \pm 0,05$  eV auf. Legt man Reaktion 5



zugrunde, so errechnet man als Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(C_3H_3^+) = 257 \pm 2$  Kcal/Mol. Dieser Wert stimmt mit Ergebnissen von Photoionisationsmessungen an 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Propin und Allen, in denen  $\Delta H_f(C_3H_3^+)$ -Werte ermittelt wurden, sehr gut überein (Tabelle 5). Auch neuere Elektronenstoßionisationsmessungen von Lossing<sup>37</sup> an Propin, Allen, Cyclopropen, Butin-1 und Butin-2 lieferten für diese Größe  $256 \pm 2$  Kcal/Mol. Der vorliegende Wert berechtigt zu der Annahme, daß das gebildete  $C_3H_3^+$ -Ion die resonanzstabilisierte Cyclopropenyliumstruktur<sup>58</sup> besitzt, denn für die entsprechende Propargylstruktur  $HC \equiv C-\overset{+}{C}H_2$

wurde von Lossing<sup>37</sup> eine Bildungsenthalpie von 281 Kcal/Mol festgestellt. Salze des energetisch günstigen Cyclopropenylumions wurden 1967 erstmals präparativ dargestellt<sup>59,60,61</sup>.

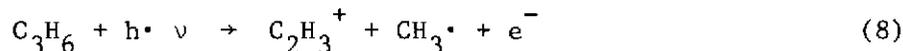
Ausgehend von Cyclopropan beobachtet man im Photoionenspektrum der Masse 39, ähnlich wie bei Masse 41, im Auftrittsgebiet zwei Regionen unterschiedlicher Steigung. Wir nehmen zwei sich überlagernde Photoreaktionen an (Gleichungen 6 und 7), die beide das Cyclopropenylumion liefern



Die Auftrittspotentiale sind  $12,86 \pm 0,1$  eV bzw.  $12,1 \pm 0,1$  eV. Daraus berechnet man die Bildungsenthalpie des Cyclopropenylumions zu  $257 \pm 3$  bzw.  $259 \pm 3$  Kcal/Mol. Diese  $\Delta H_f$ -Werte stimmen sehr gut mit den in Tabelle 5 angegebenen überein.

#### Masse 27

Als Auftrittspotential des Ions  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  ermittelten wir aus Propylen  $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_3^+) = 13,20 \pm 0,04$  eV; damit errechnet

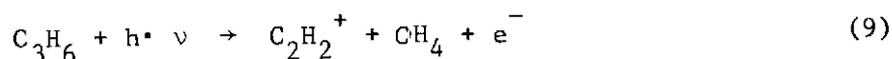


man anhand Gleichung 8 als Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_3^+) = 275 \pm 2$  Kcal/Mol. Dieser Wert liegt um 9 Kcal/Mol über der von Chupka<sup>65</sup> für das Vinylkation angegebenen Bildungsenthalpie, die durch Photodissoziation von Äthylen bestimmt wurde. Das Ionisierungspotential des Vinylradikals wurde von Lossing<sup>47</sup> mit 8,95 eV, nach eigenen Messungen<sup>1,3</sup> zu  $8,7 \pm 0,2$  eV angegeben. Mit dem letzten Wert und dem obigen Auftrittspotential kann die Dissoziationsenergie  $D(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_3)$  zu  $101 \pm 5$  Kcal/Mol abgeschätzt werden.

Bei Cyclopropan tritt das Ion  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  bei  $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_3^+) = 12,64 \pm 0,05$  eV auf. Nimmt man an, daß auch in diesem Fall Methyl als weiteres Reaktionsprodukt auftritt (Gleichung 8), so ergibt sich für die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_3^+) = 270 \pm 2$  Kcal/Mol. Sie liegt nur wenig über den in Tabelle 6 zusammengestellten Vergleichswerten.

## Masse 26

Das Ion mit der Masse 26 ( $C_2H_2^+$ ) entsteht bei den Photoreaktionen von Propylen und Cyclopropan nur mit geringer Ausbeute. Seine Aufttrittspotentiale sind  $AP(C_2H_2^+) = 12,92 \pm 0,05$  eV aus Propylen und  $AP(C_2H_2^+) = 12,71 \pm 0,06$  eV aus Cyclopropan. Legt man für den Verlauf der Reaktion Gleichung 9 zugrunde, so erhält man für die entsprechenden



Bildungsenthalpien die Werte  $\Delta H_f(C_2H_2^+) = 321 \pm 2$  Kcal/Mol bzw.  $\Delta H_f(C_2H_2^+) = 324 \pm 2$  Kcal/Mol. Diese Werte liegen um 4 bzw. 7 Kcal/Mol höher als der bei der Photoionisation von Acetylen gewonnene Wert (Tabelle 6). Das  $C_2H_2^+$ -Ion besitzt demnach Acetylenstruktur; es entsteht, ebenso wie das Vinylkation, in den beobachteten Photoreaktionen aus Propylen und Cyclopropan mit geringer Überschußenergie.

Massenspektren von Propylen und Cyclopropan, die bei Einstrahlung von 22,5 eV aufgenommen wurden, zeigen auch Ionen der Masse 38 ( $C_3H_2^+$ ) und der Masse 15 ( $CH_3^+$ ); bei diesen konnten jedoch aus Intensitätsgründen weder die Aufttrittspotentiale noch die Photoionenspektren gemessen werden.

4.2. Photoionisation und Photodissoziation von Acetaldehyd und Äthylenoxyd

Die Photoionenspektren von Acetaldehyd und Äthylenoxyd sind in Abbildung 7 und 8 wiedergegeben, Abbildung 9 zeigt das Aufttrittsgebiet des Molekülions von Acetaldehyd und Äthylenoxyd bis 12 eV. In den Tabellen 7 und 8 sind die Aufttrittspotentiale der Photoreaktionen und entsprechende Literaturdaten zusammengefaßt.

## Masse 44

Für das Molekülion des Acetaldehyds ermittelten wir aus mehreren Messungen ein Aufttrittspotential von  $AP(CH_3CHO^+) = 10,22 \pm 0,01$  eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den in der Literatur aus Photoionisationsmessungen, Absorptions- und Photoelektronenspektren angegebenen Werten überein. Wir finden in unseren Spektren eine Schwingungsbande mit  $\nu = 1290 \pm 80$   $cm^{-1}$ , Hurzeler, Inghram und Morrison<sup>73</sup> geben  $1210$   $cm^{-1}$ , Lucazeau und Sandorfy<sup>76</sup>  $1230$   $cm^{-1}$  an.

Für das Ionisierungspotential des Äthylenoxyds haben wir  $AP(C_2H_2O^+) = 10,56 \pm 0,01$  eV ermittelt. Watanabe<sup>17,88</sup> fand in Photoionisationsmessungen

10,565  $\pm$  0,01 eV; weitere Werte sind in Tabelle 8 eingetragen. Im Auftrettsgebiet beobachtet man Schwingungsstruktur. Die Schwingungsfrequenz beträgt 1170  $\pm$  80  $\text{cm}^{-1}$ . Basch et al.<sup>39</sup> finden aus Absorptions- und Photoelektronenspektren 1120  $\text{cm}^{-1}$ , Lowrey und Watanabe<sup>88</sup> aus Rydbergserien und Photoionisationsmessungen 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Die beobachtete Schwingungsstruktur deutet darauf hin, da das  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ -Ion im Gegensatz zum Cyclopropanion in cyclischer Form stabil ist; seine Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+)$  beträgt 230,9  $\pm$  0,5 Kcal/Mol.

#### Masse 43

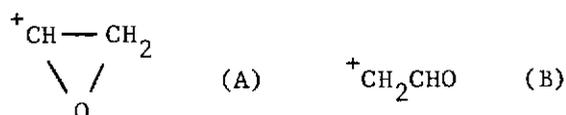
Für das Ion der Masse 43 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ) finden wir als Auftrettspotential bei Acetaldehyd 10,90  $\pm$  0,03 eV. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen des von Hurzeler et al.<sup>73</sup> angegebenen Wertes (11,1  $\pm$  0,2 eV). Werte aus Elektronenstoversuchen verschiedener Autoren reichen von 10,5 eV bis 11,67 eV (Tabelle 7). Legt man Wasserstoffabspaltung (Gleichung 10) zugrunde, so errechnet man als



Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(\text{CH}_3\text{CO}^+) = 160 \pm 1$  Kcal/Mol. Dieser Wert liegt im Bereich der Bildungsenthalpien des Acetylions, die in Photoionisationsmessungen an verschiedenen Ketonen bestimmt wurden (Tabelle 9).

Aus kinetischen Messungen wird als Dissoziationsenergie  $D(\text{CH}_3\text{CO}-\text{H})$  von Kerr<sup>48</sup> 88  $\pm$  2 Kcal/Mol, von Devore und O'Neal<sup>97</sup> 86 Kcal/Mol und von Golden und Benson<sup>49</sup> 87  $\pm$  1 Kcal/Mol angegeben. Mit dem letzten Wert und dem obigen Auftrettspotential erhält man als Ionisierungsenergie des Acetylradikals  $\text{IP}(\text{CH}_3\text{CO}) = 7,1 \pm 0,1$  eV. Als Vergleichswerte seien angeführt 7,08 eV und 6,84 eV von Murad und Inghram<sup>95,96</sup> aus Photoionisationsmessungen an Ketonen, sowie 6,85 eV von Dorman<sup>87</sup> aus Elektronenstoionisationsmessungen an Aceton.

Mit dem bei Äthylenoxyd ermittelten Auftrettspotential  $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+) = 11,62 \pm 0,05$  eV berechnet man unter Annahme der Wasserstoffabspaltung  $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+) = 203 \pm 2$  Kcal/Mol. Dieser Wert schliet Acetylstruktur für dieses  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion aus. Es läst sich jedoch mit den vorliegenden Daten nicht entscheiden, ob das beobachtete Kation in einer cyclischen Struktur A oder in der offenen Struktur B vorliegt.

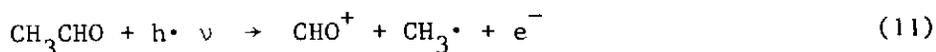


*Masse 42*

Ionen der Masse 42 wurden aus Acetaldehyd beim Aufttrittspotential  $AP(C_2H_2O^+) = 13,06 \pm 0,09$  eV und aus Äthylenoxyd bei  $AP(C_2H_2O^+) = 13,07 \pm 0,05$  eV erhalten. Zur Berechnung der Bildungsenthalpien können  $H_2^-$ ,  $2H^-$  und  $(H \cdot + H^-)$ -Abspaltung zugrundegelegt werden. Die so erhaltenen Bildungsenthalpien  $\Delta H_f(C_2H_2O^+)$  stimmen in keiner Weise mit der des Keten-Radikalkations (Tabelle 10) überein. Es ist nicht sinnvoll, mit den bisher vorliegenden Daten die Struktur des beobachteten Ions zu diskutieren. Zur Klärung des Problems führen wir zur Zeit Untersuchungen an  $CD_3CHO$  und  $CH_3CDO$  durch.

*Masse 29*

In den Massenspektren von Acetaldehyd und Äthylenoxyd tritt das Ion der Masse 29 ( $CHO^+$ ) am intensivsten auf. Bei Acetaldehyd ermittelten wir aus mehreren Messungen den Wert  $AP(CHO^+) = 12,03 \pm 0,03$  eV. Matthews und Warneck<sup>55</sup> bestimmten aus Photoionisationsmessungen den etwas niedrigeren Wert  $11,79 \pm 0,03$  eV; unser Wert stimmt sehr gut mit dem neueren von Dorman<sup>105</sup> aus Elektronenstoßmessungen gewonnenen Wert  $AP(CHO^+) = 12,0 \pm 0,5$  eV überein. Nimmt man den Photo-prozeß 11 an, so errechnen wir eine Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(CHO^+) = 203 \pm 2$  Kcal pro Mol (Vergleichswerte Tabelle 11). Mit dem auf Photoionisationsmessungen

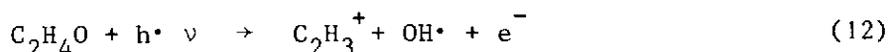


beruhenden Ionisierungspotential des Formylradikals von  $8,13 \pm 0,13$  eV<sup>106</sup> und dem obigen Aufttrittspotential des Formylkations kann man die Dissoziationsenergie  $D(H_3C-CHO) = 90 \pm 4$  Kcal/Mol abschätzen. Sie dürfte um die bei der Bildung des  $CHO^+$ -Ions aus Acetaldehyd auftretende Überschussenergie von etwa 7 Kcal/Mol zu hoch sein.

Aus Äthylenoxyd ergab sich für  $CHO^+$  das Aufttrittspotential  $11,54 \pm 0,03$  eV und die Bildungsenthalpie  $219 \pm 2$  Kcal/Mol. Dieser Wert liegt um etwa 20 Kcal pro Mol höher als die aus Photoionisationsmessungen an Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol und Ameisensäure bekannten  $\Delta H_f(CHO^+)$ -Werte (Tabelle 11).

*Masse 27*

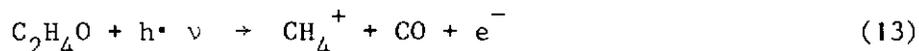
Das Vinylkation erscheint in den Photoionenspektren von Acetaldehyd und Äthylenoxyd nur mit geringer Intensität. Als Aufttrittspotentiale fanden wir  $14,17 \pm 0,13$  eV bei Acetaldehyd und  $12,92 \pm 0,08$  eV bei Äthylenoxyd. Entsprechend der Pho-



toreaktion 12 errechnet man für die  $\Delta H_f$ -Werte  $278 \pm 4$  Kcal/Mol und  $276 \pm 3$  Kcal/Mol. Der Vergleich mit den  $\Delta H_f$ -Werten in Tabelle 6 läßt eine Überschußenergie von einigen Kcal/Mol erkennen.

#### Masse 16

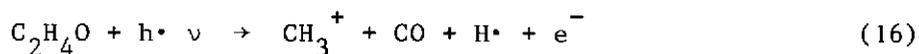
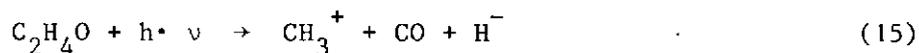
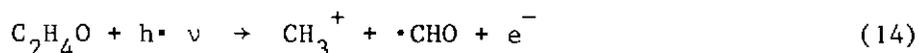
Das Molekülion des Methans tritt aus Acetaldehyd bei  $AP(CH_4^+) = 12,61 \pm 0,06$  eV und aus Äthylenoxyd bei  $AP(CH_4^+) = 11,79 \pm 0,03$  eV auf. Entsprechend Gleichung 13 wird bei der Photoreaktion CO abgespalten. Die entsprechenden Bildungs-



enthalpien sind  $278 \pm 2$  Kcal/Mol und  $286 \pm 2$  Kcal/Mol. Ein Vergleich mit den  $\Delta H_f(CH_4^+)$ -Werten der Literatur (Tabelle 12) zeigt bei Äthylenoxyd eine Überschußenergie von 5 - 10 Kcal/Mol an.

#### Masse 15

Für die Bildung des Methylkations aus Acetaldehyd bzw. Äthylenoxyd sind folgende Photoreaktionen denkbar (Gleichungen 14 - 16):



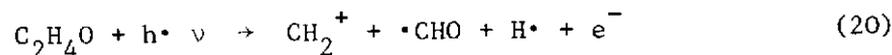
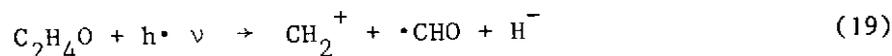
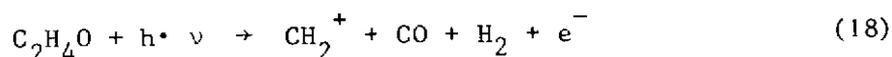
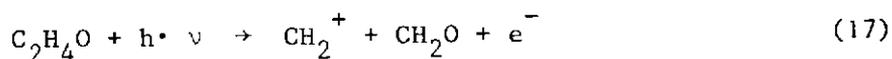
Für die Bildungsenthalpie des  $CH_3^+$ -Ions kann nach Photoionisationsmessungen an Methan und dem Methylradikal der Wert 260 Kcal/Mol (Tabelle 13) angesetzt werden. Als Auftrittspotential für das Methylkation berechnet man dann in Reaktion 14: 12,8 eV, in 15: 13,3 eV und in 16: 14,1 eV, jeweils ausgehend von Acetaldehyd. Experimentell ergab sich  $AP(CH_3^+) = 14,08 \pm 0,05$  eV. Somit beginnt ab 14,1 eV die Methylkationbildung aus Acetaldehyd unter Kohlenmonoxyd- und Wasserstoffabspaltung; es ist  $\Delta H_f(CH_3^+) = 259 \pm 2$  Kcal/Mol. Von 14,1 bis 12,8 eV wird in den  $CH_3^+$ -Photoionenspektren noch ein schwacher Abfall der Ionenausbeute beobachtet; er könnte von der Bildung des Methylkations unter Formylabspaltung (Gleichung 14) herrühren.

Für Äthylenoxyd können die Auftrittspotentiale ebenfalls entsprechend den Gleichungen 14 - 16 berechnet werden. Man erhält die  $AP(CH_3^+)$ -Werte 11,6 eV (Gleichung 14), 12,1 eV (Gleichung 15) und 12,9 eV (Gleichung 16). Beobachtet haben wir in mehreren Messungen  $AP(CH_3^+) = 13,06 \pm 0,05$  eV; dieser Wert spricht für

den Ablauf der Gleichung 16 ( $\Delta H_f(\text{CH}_3^+) = 263 \pm 2 \text{ Kcal/Mol}$ ). In Analogie zum Verhalten des Acetaldehyds fällt auch die Ionenausbeute des  $\text{CH}_3^+$  aus Äthylenoxyd zwischen 13,1 und 11,7 eV noch schwach ab; wir glauben, daß dies auch hier durch die Photoreaktion 14 hervorgerufen wird.

#### Masse 14

Die Bildungsenthalpie des  $\text{CH}_2^+$ -Ions  $\Delta H_f(\text{CH}_2^+) = 333 \text{ Kcal/Mol}$  kann der Literatur<sup>15</sup> (Tabelle 14) entnommen werden; damit lassen sich die Auftrittspotentiale, die bei den Photoprozessen 17 - 20 bei der Bildung aus Äthylenoxyd oder Acetaldehyd zu erwarten sind, berechnen:



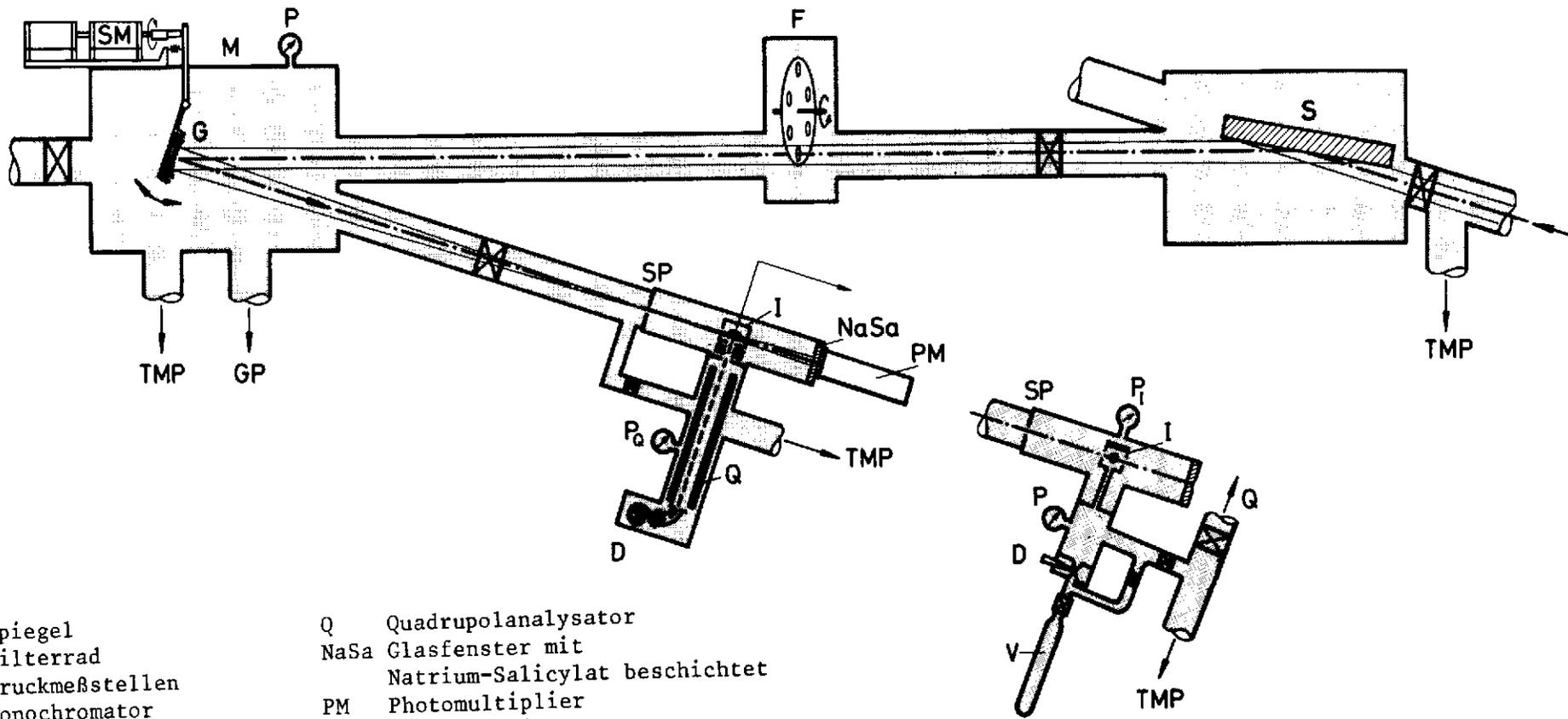
Man erwartet ausgehend von Acetaldehyd für die Reaktionen 17 - 20 Auftrittspotentiale von 15,0 eV, 15,0 eV, 17,4 eV und 18,2 eV. Wir ermittelten bei Acetaldehyd  $\text{AP}(\text{CH}_2^+) = 15,08 \pm 0,09 \text{ eV}$ ; die  $\text{CH}_2^+$ -Bildung erfolgt also unter Abspaltung von Formaldehyd oder Kohlenmonoxyd und  $\text{H}_2$  ( $\Delta H_f(\text{CH}_2^+) = 335 \pm 3 \text{ Kcal/Mol}$ ).

Bei Äthylenoxyd sollten die Prozesse 17 - 20 ab 13,8 eV, 13,8 eV, 16,3 eV und 17,1 eV auftreten. Unseren Messungen entnehmen wir  $14,66 \pm 0,09 \text{ eV}$  als Auftrittspotential. Es kann somit auch hier die Reaktion 17 oder 18 ablaufen, allerdings tritt dann eine Überschussenergie von ca. 20 Kcal/Mol auf, denn mit diesem Auftrittspotential berechnet man  $\Delta H_f(\text{CH}_2^+) = 353 \pm 3 \text{ Kcal/Mol}$ .

Das im Massenspektrum von Acetaldehyd auftretende Ion der Masse 26 sowie die im Massenspektrum von Äthylenoxyd auftretenden Ionen der Massen 26, 28, 30 und 31 hatten nur sehr geringe Intensität. Es konnten daher weder die Auftrittspotentiale noch die Photoionenspektren gemessen werden.

Die Ergebnisse unserer Messungen zeigen, daß das chemische Verhalten der untersuchten Isomeren, das im elektronischen Grundzustand der Verbindungen deutlich verschieden ist, immer ähnlicher wird, je energiereicher die angeregten Ionenzustände werden. Daher werden die Massenspektren der Isomerenpaare mit zunehmender Anregungsenergie bezüglich der auftretenden Massen und ihrer relativen Intensitäten immer ähnlicher und schließlich nahezu identisch. Die Ursache für dieses Verhalten könnte die Bildung identischer Elektronen- bzw. vibronischer Zustände sein, die aus den einzelnen Verbindungen bei Lichtanregung erreicht werden. Zur Klärung dieser Annahme soll zunächst in weiteren Versuchen untersucht werden, wie weit zur Bildung eines Ions bei Anregungsenergien, die wesentlich größer als das Auftrittspotential sind, eine oder mehrere Photoreaktionen beitragen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG für die Gewährung von Sachmitteln und dem Deutschen Elektronensynchrotron DESY für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.



- |     |                     |      |   |
|-----|---------------------|------|---|
| S   | Spiegel             | Q    | Quadrupolanalysator                           |
| F   | Filterrad           | NaSa | Glasfenster mit Natrium-Salicylat beschichtet |
| P   | Druckmeßstellen     | PM   | Photomultiplier                               |
| M   | Monochromator       | D    | Dosierventil                                  |
| SM  | Schrittmotor        | V    | Gasvorrat                                     |
| G   | Gitter              |      |   |
| TMP | Turbomolekularpumpe |      |   |
| GP  | Getterpumpe         |      |   |
| SP  | Austrittsspalt      |      |   |
| I   | Ionisationskammer   |      |   |

Abbildung 1: Meßanordnung zur Aufnahme von Photoionenspektren



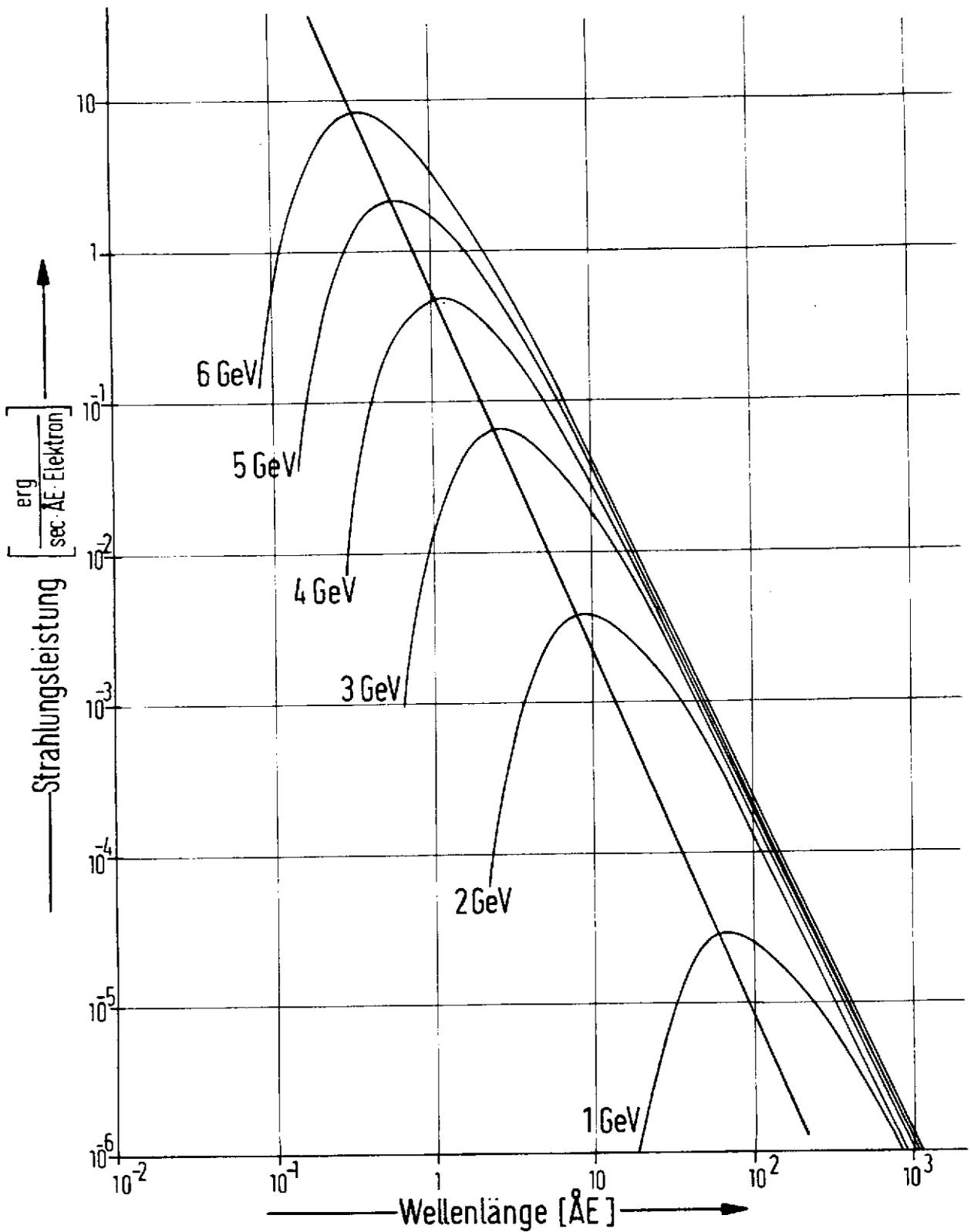


Abbildung 3: Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung eines auf verschiedene Endenergien beschleunigten Elektrons. (5,6)

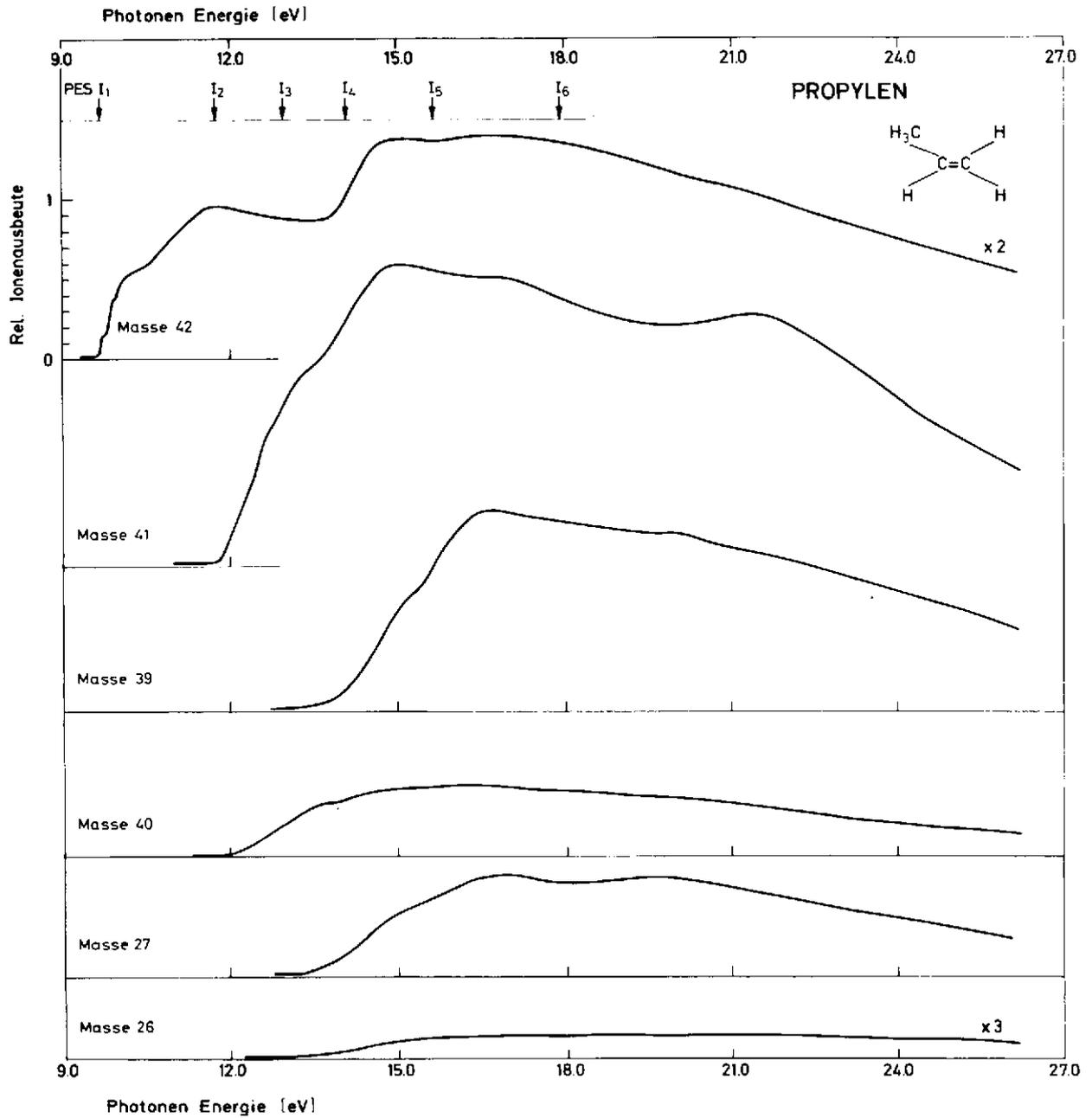


Abbildung 4: Photoionenspektren des Propylens. Die Pfeile markieren die Lage der Ionisierungspotentiale, die Photoelektronenspektren entnommen wurden.

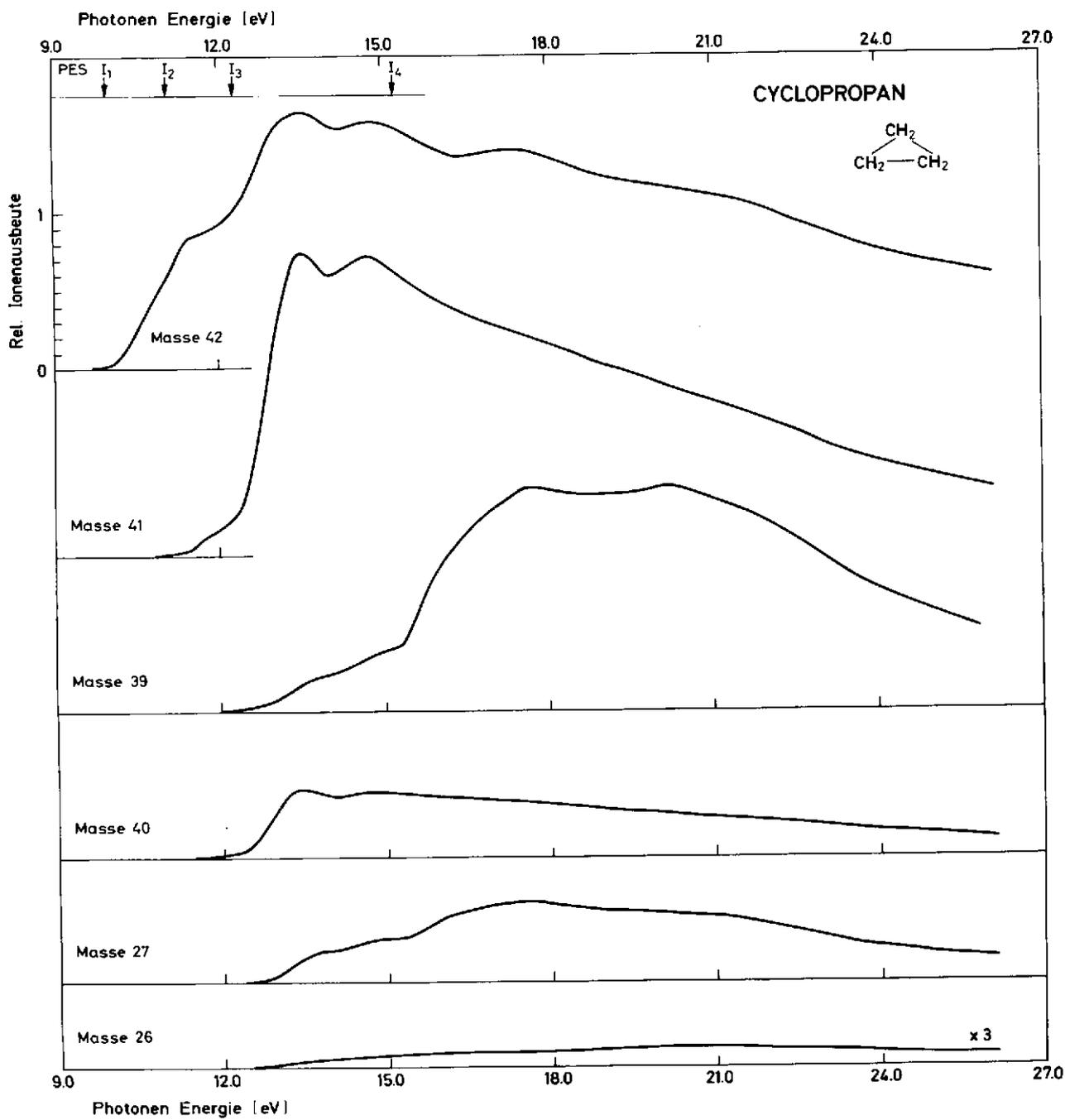


Abbildung 5: Photoionenspektren des Cyclopropans

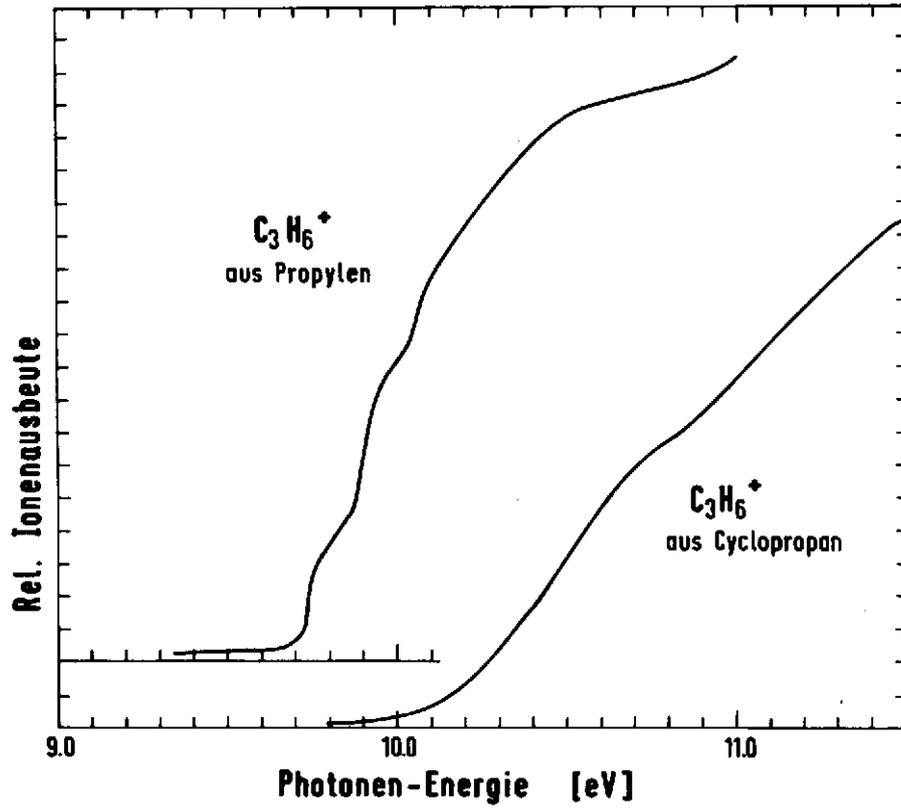


Abbildung 6: Auftrittsbereich des Molekülions  $C_3H_6^+$  im Photoionenspektrum von Propylen und Cyclopropan.

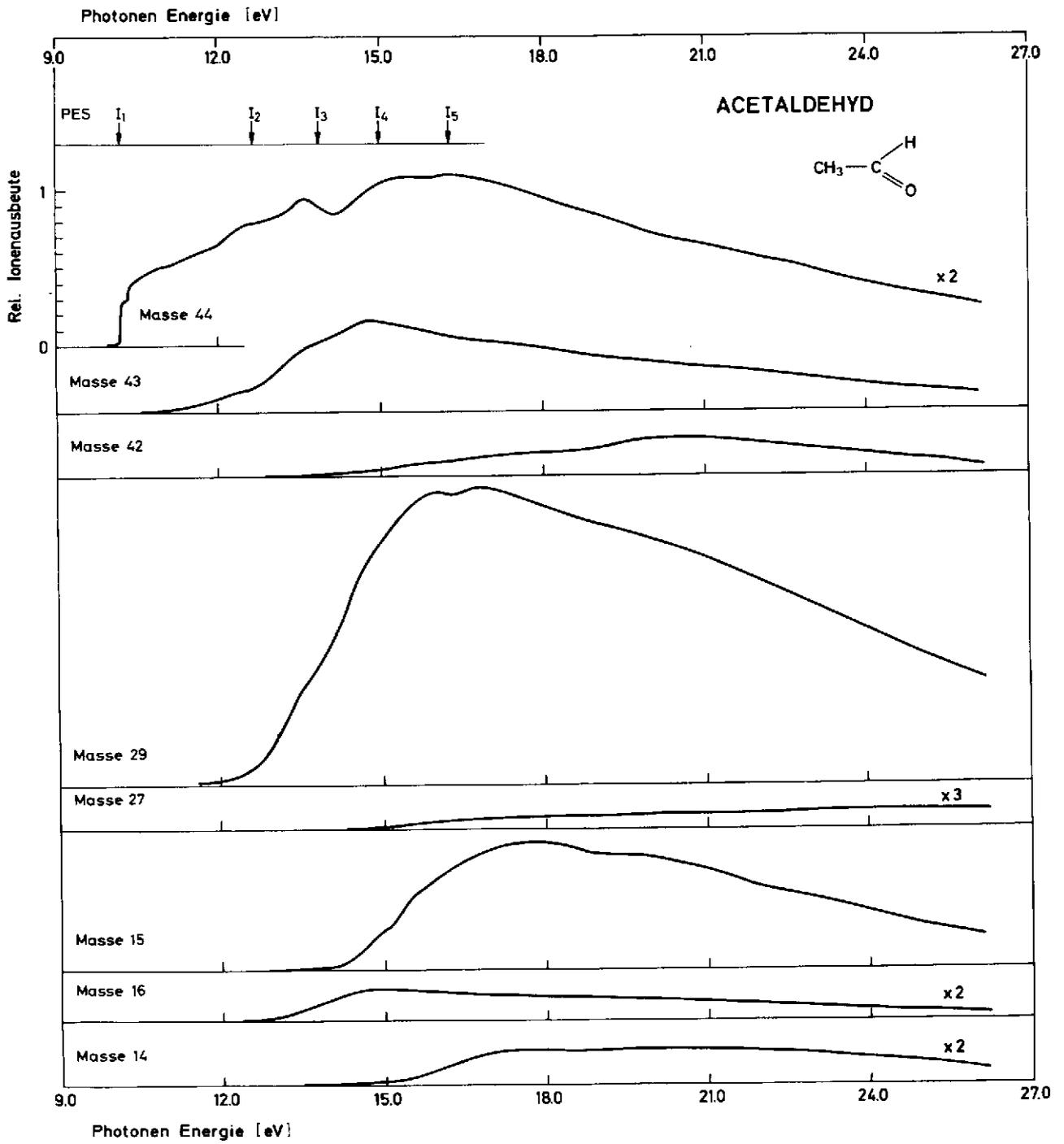


Abbildung 7: Photoionenspektren des Acetaldehyds

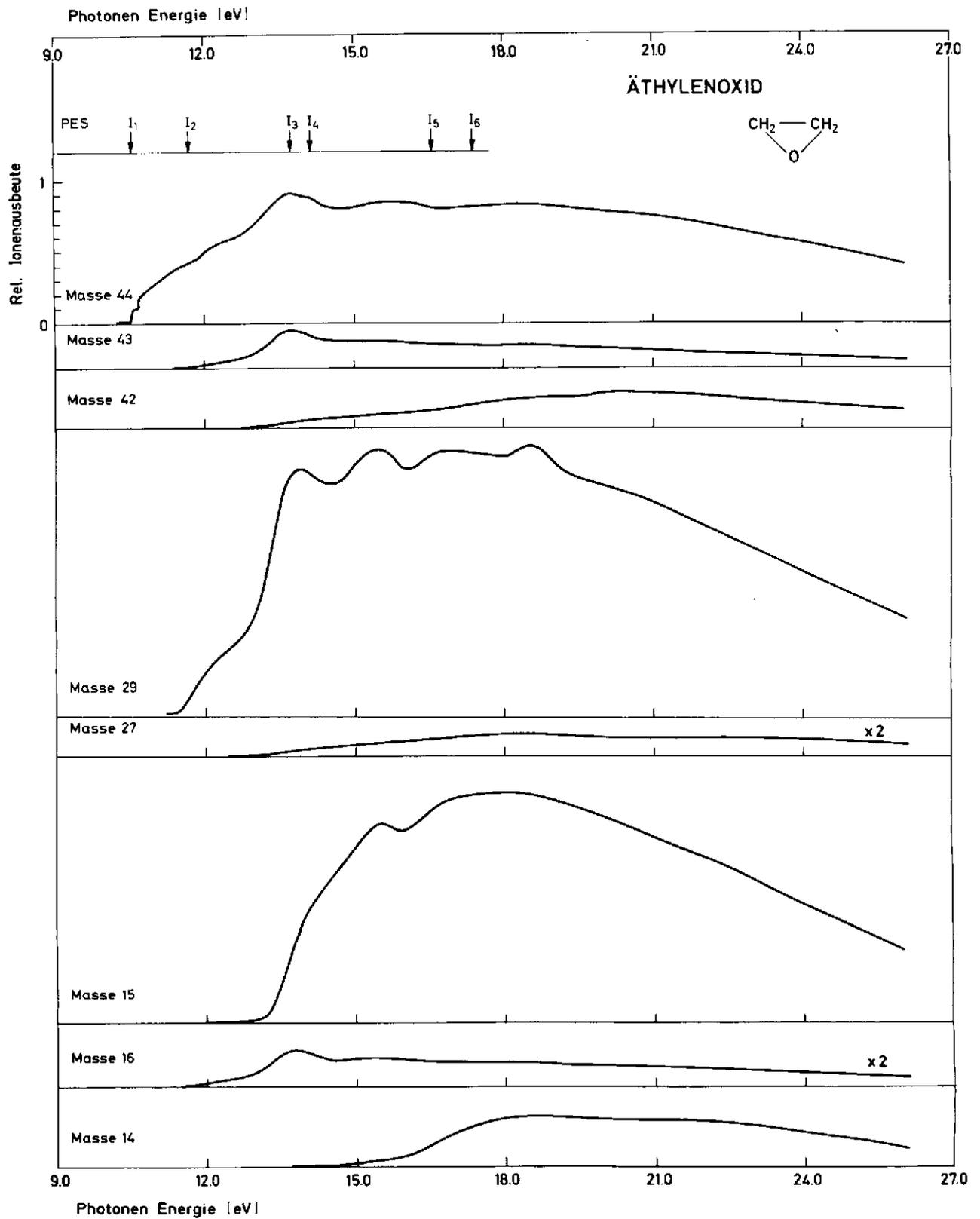


Abbildung 8: Photoionenspektren des Äthylenoxyds

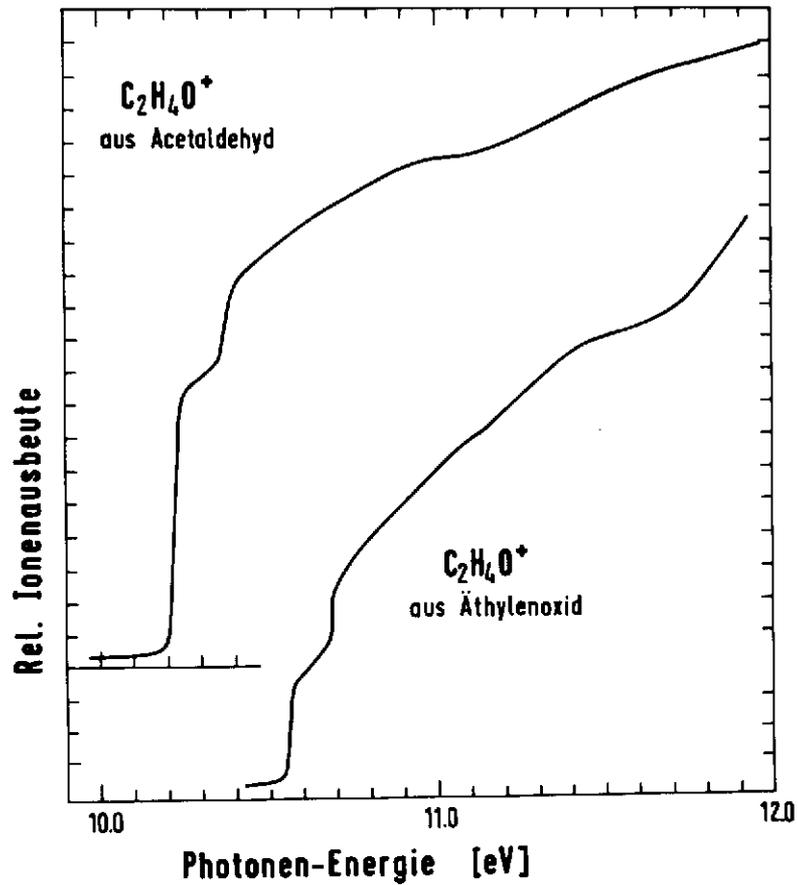
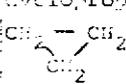


Abbildung 9: Auftrittsgebiet des Molekülions  $C_2H_4O^+$  im Photoionenspektrum von Acetaldehyd und Äthylenoxyd.

Tabelle 1: Zusammenstellung der verwendeten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^{298}$

Verbindung	$\Delta H_f^{298}$ (Kcal/Mol)	Literatur	Verbindung	$\Delta H_f^{298}$ (Kcal/Mol)	Literatur
Propylen $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$	4,88 4,89 4,879	11,15 12 13	Methyl $\cdot\text{CH}_3$	$34,82 \pm 0,2$ 34 33,2	14 13 15
Cyclopropan 	12,75 $12,74 \pm 0,14$	12 15,16	Methan $\text{CH}_4$	- 17,89 - 17,88 - 17,889 $- 17,895 \pm 0,08$	11 12,15 13 14
Acetaldehyd $\text{CH}_3\text{CHO}$ gasförmig	- 39,76 - 39,68 - 39,72	11,13 12 15	Hydroxyl $\cdot\text{OH}$	$9,432 \pm 0,3$ 9,31 9	14 15 13
Ethylenoxyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ gasförmig	- 12,19 - 12,58 $- 12,58 \pm 0,15$	11,13 12,15 14	Kohlenmonoxyd $\text{CO}$	$- 26,42 \pm 0,04$ - 26,42 - 26,4157 - 26,416	14 11,12 13 15
Wasserstoff $\text{H}\cdot$	52,09 $52,100 \pm 0,001$ 52,095	13 14 15	Formyl $\cdot\text{CHO}$	- 4,12 $- 2,9 \pm 3$	15 14
Nitridion $\text{H}^+$ gasförmig	$33,2 \pm 0,5$ 33,39	14 15	Formaldehyd $\text{CH}_2\text{O}$	- 28 $- 27,7 \pm 1,5$	15 14

Erklärungen zur Tabelle 2,3,7,8

- Relative Anordnungen des beobachteten Ions bei Bestrahlung mit 22,5 eV in %
- Produkte der Photoreaktion, die nicht unmittelbar beobachtet werden
- Auftrittspotential bei 299° K
- Bildungsenthalpie des beobachteten Ions, berechnet mit den Daten der Tabelle 1 für 298°K
- Literaturdaten, PI Photoionisation, S Absorptionsspektren, PE Photoelektronenspektren,  
ES Elektronenstoß
- Die Photoionenspektren dieser Ionen wurden wegen der geringen Intensität nicht vermessen

Tabelle 2: Zusammenfassung der Photoionisations- und Photodissoziationsdaten von Propylen

Masse	Ion	Rel. Ausb. a)	restl. b) Fragmente	AP (eV) c)	$\Delta H_F^{298}$ (Kcal/Mol) d)	AP (eV) (Lit) e)
42	$C_3H_6^+$	13,7	-----	$9,73 \pm 0,01$	$229,3 \pm 0,5$	PI: $9,73^{17-21}$ ; $9,727^{22}$ ; $9,74^{23}$ S: $9,6^{24a}$ ; $9,70^{24b}$ ; $9,74^{21}$ PE: $9,69^{26}$ ; $9,74^{27}$ ; $9,744^{25}$ ES: $10,0^{28}$ ; $9,76^{29}$ ; $9,84^{30}$ ; $10,05^{31}$ ; $9,78^{32}$ ; $9,81^{33}$ ; $9,64^{34}$ ; $9,74^{35,36}$ ; $9,72^{37}$ ES: $11,8^{28}$ ; $11,96^{29}$ ; $11,93^{31}$ $12,11^{35,36}$ ; $11,4^{45}$ ; $11,95^{46}$ $11,88^{37,47}$
41	$C_3H_5^+$	36,5	H·	$11,88 \pm 0,03$	$227 \pm 1$	ES: $12,4^{28}$ ; $12,52^{35,36}$ ES: $14,1^{28}$ ; $14,21^{36}$ ES: $14,5^{28}$ ; $13,53^{31}$ ; $13,82^{63}$ $13,80^{35,36}$ ES: $14,0^{28}$ ; ES: $15,0^{28}$ ; ES: $23^{34}$ ; $14,30^{63}$
40	$C_3H_4^+$	9,0	H <sub>2</sub>	$11,91 \pm 0,03$	$280 \pm 1$	
39	$C_3H_3^+$	24,4	H <sub>2</sub> + H·	$13,19 \pm 0,05$	$257 \pm 2$	
38	$C_2H_3^+$	12,0	·CH <sub>3</sub>	$13,20 \pm 0,04$	$275 \pm 2$	
28	$C_2H_2^+$	1,5	CH <sub>4</sub>	$12,92 \pm 0,05$	$321 \pm 2$	
27 <sup>f)</sup>	$C_2H^+$	1,3	---	-----	-----	
15 <sup>f)</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,8	---	-----	-----	

Tabelle 3: Zusammenfassung der Photoionisations- und Photodissoziationsdaten von Cyclopropan

Masse	Ion (Rel. Ausb. a)	restl. b) Fragmente	AP (eV) c)	$\Delta H_F^{298}$ (Kcal/Mol) d)	AP (eV) (Lit) e)	
40	$C_3H_6^+$	27,3	-----	$9,91 \pm 0,03$	$241 \pm 1$	PI: $10,09^{17}$ ; $10,06^{18}$ S: $10,53^{39}$ ; PE: $9,96^{38}$ ; $10,06^{26}$ ; $9,81^{39}$ ES: $10,14^{40}$ ; $10,23^{41}$ ; $10,53^{42}$ ; $10,2^{43}$ ; $10,39^{44}$ ; $9,93^{37}$ ES: $12,10^{41}$ ; $12,06^{42}$ ; $12,0^{43}$ ; $11,70^{44}$ ; $11,49^{37}$ ;
41	$C_3H_5^+$	30,7	H·	$11,44 \pm 0,05$	$224 \pm 2$	
	$C_3H_4^+$		H <sup>-</sup>	$10,74 \pm 0,09$	$227 \pm 3$	
40	$C_3H_4^+$	7,1	H <sub>2</sub>	$11,64 \pm 0,15$	$281 \pm 4$	ES: $12,26^{41}$ ; $12,4^{43}$ ; $11,57^{44}$
39	$C_3H_3^+$	20,6	H <sub>2</sub> + H·	$12,76 \pm 0,1$	$257 \pm 3$	ES: $14,09^{41}$ ; $14,4^{43}$ ; $13,73^{44}$
	$C_2H_3^+$		H <sub>2</sub> + H <sup>-</sup>	$12,1 \pm 0,1$	$259 \pm 3$	
38	$C_2H_3^+$	8,9	·CH <sub>3</sub>	$12,64 \pm 0,05$	$270 \pm 2$	ES: $13,37^{41}$ ; $13,6^{43}$ ; $13,3^{44}$
36	$C_2H_2^+$	0,7	CH <sub>2</sub>	$12,71 \pm 0,06$	$324 \pm 2$	ES: $13,62^{41}$ ; $14,6^{43}$ ; $13,28^{44}$
27 <sup>f)</sup>	$C_2H^+$	0,6	-----	-----	-----	ES: $13,8^{41}$ ; $16,4^{43}$
15 <sup>f)</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,8	-----	-----	-----	ES: $16,9^{41}$ ; $17,0^{43}$

Tabelle 4: Photoionisationsmessungen an Propin und Allen

Photoionisation	AP (eV)	$\Delta H_f^{298}$	Lit.
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4^+ + e^-$	$10,36 \pm 0,01$	283	53,17,18, 54,55
	$10,38 \pm 0,02$	284	56
	$10,349 \pm 0,015$	283	57
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4^+ + e^-$	$9,62 \pm 0,01$	269	56
	$9,53 \pm 0,03$	266	55

Tabelle 5: Photoreaktionen, die zu Cyclopropenylkationen  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  führen

Photoreaktion	AP (eV)	$\Delta H_f$ (Kcal/Mol)	Lit.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \cdot\text{CH}_3 + e^-$	$11,35 \pm 0,05$	254	62
	$11,40 \pm 0,02$	255	56
	$11,39 \pm 0,03$	255	55
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \cdot\text{CH}_3 + e^-$	$10,86 \pm 0,04$	255	56
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CN} + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{N} + e^-$	$11,55 \pm 0,02$	258	56
	$11,56 \pm 0,03$	259	55
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{H} + e^-$	$11,48 \pm 0,02$	258	56
	$11,48 \pm 0,03$	258	55

Tabelle 6: Photoreaktionen, die zu den Ionen  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  führen

Photoreaktion	AP (eV)	$\Delta H_f$ (Kcal/Mol)	Lit.
$\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H} + e^-$	$13,37 \pm 0,03$	269	62
	13,80	279	64
	$13,25 \pm 0,05$	266	65
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{Cl} + e^-$	$12,48 \pm 0,04$	264	1,3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{F} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{F} + e^-$	$13,84 \pm 0,04$	271	1,3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{Br} + e^-$	11,83	265	66
$\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + e^-$	$11,25 \pm 0,05$	313,7	67
	$11,41 \pm 0,01$	317,3	17,18,53,54
	$11,406 \pm 0,006$	317,3	68,69,70
	$11,396 \pm 0,003$	317,0	22
	$11,400 \pm 0,005$	317,1	62
	$11,395 \pm 0,015$	317,0	57
	$11,398 \pm 0,005$	317,1	71
$\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 + e^-$	$12,96 \pm 0,02$	311	62
	$13,12 \pm 0,03$	315	64
	$13,13 \pm 0,02$	315	65
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{HCl} + e^-$	$12,47 \pm 0,1$	315	1,3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{F} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{HF} + e^-$	$13,51 \pm 0,02$	348	1,3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{HBr} + e^-$	12,25	310	66
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + 2\text{F} + e^-$ (1,1-Difluorethylen)	$19,06 \pm 0,03$	322	1,3

Tabelle 7: Zusammenfassung der Photoionisations- und Photodissoziationsdaten von Acetaldehyd

Masse	Ion	Rel. Ausb. <sup>a)</sup>	restl. <sup>b)</sup> Fragmente	AP (eV) <sup>c)</sup>	$\Delta H_F^{298}$ (Kcal/Mol) <sup>d)</sup>	AP (eV) (Lit) <sup>e)</sup>
44	$C_2H_4O^+$	12,1	-----	$10,22 \pm 0,01$	$196,0 \pm 0,5$	PI: 10,20 55,72; 10,21 17,18; 10,25 73) S : 10,181 74,75); 10,23 24b) PE: 10,20 26); 10,22 77); 10,23 38) ES: 10,2 87); 10,21 84); 10,25 83,86); 10,26 79); 10,28 79,80); 10,31 85) <del>10,31 85)</del> ; 10,4 78); 10,42 81); 10,50 82)
43	$C_2H_3O^+$	12,3	H·	$10,90 \pm 0,03$	$160 \pm 1$	PI: 11,1 73) ES: 10,5 87); 11,05 81); 11,38 85); 11,45 94); 11,67 93,83)
42	$C_2H_2O^+$	4,8	(H <sub>2</sub> )	$13,06 \pm 0,09$	$262 \pm 3$	-----
29	$CHO^+$	41,9	·CH <sub>3</sub>	$12,03 \pm 0,03$	$203 \pm 2$	PI: 11,79 55) ES: 12,0 105); 12,53 85); 12,63 102,103) 12,70 94); 12,73 104); 12,88 83);
27	$C_2H_3^+$	1,4	·OH	$14,17 \pm 0,13$	$278 \pm 4$	-----
16	$CH_4^+$	2,6	CO	$12,61 \pm 0,06$	$278 \pm 2$	ES: (12,78 87);)
15	$CH_3^+$	20,6	CO + H·	$14,08 \pm 0,05$	$259 \pm 2$	ES: 13,12 82); 14,51 111); 14,53 104) 14,55 94); 14,82 85); (13,2 87)
14	$CH_2^+$	3,4	CH <sub>2</sub> O oder CO + H <sub>2</sub>	$15,08 \pm 0,09$	$335 \pm 3$	-----
25	$C_2H_2^+$	0,7 <sup>f)</sup>	---	-----	---	-----

Tabelle 8: Zusammenfassung der Photoionisations- und Photodissoziationsdaten von Äthylenoxyd

Masse	Ion	Rel. Ausb. <sup>a)</sup>	restl. <sup>b)</sup> Fragmente	AP (eV) <sup>c)</sup>	$\Delta H_F^{298}$ (Kcal/Mol) <sup>d)</sup>	AP (eV) (Lit) <sup>e)</sup>
44	$C_2H_4O^+$	16,6	---	$10,56 \pm 0,01$	$230,9 \pm 0,5$	PI : 10,565 17,19,88) S : 10,81 89); 10,565 88) PE : 10,49 90); 10,57 39) ES : 11,2 91); 10,65 92)
43	$C_2H_3O^+$	4,7	H·	$11,62 \pm 0,05$	$203 \pm 2$	ES : 12,1 92)
42	$C_2H_2O^+$	4,8	(H <sub>2</sub> )	$13,07 \pm 0,05$	$(289 \pm 2)$	ES : 14,0 92)
29	$CHO^+$	32,4	·CH <sub>3</sub>	$11,54 \pm 0,03$	$219 \pm 2$	ES : 12,2 92)
27	$C_2H_3^+$	1,4	·OH	$12,92 \pm 0,08$	$276 \pm 3$	ES : 14,3 92)
16	$CH_4^+$	2,3	CO	$11,79 \pm 0,03$	$286 \pm 2$	ES : 12,3 92)
15	$CH_3^+$	28,3	CO + H·	$13,06 \pm 0,05$	$263 \pm 2$	ES : 14,3 92)
14	$CH_2^+$	6,3	CH <sub>2</sub> O oder CO + H <sub>2</sub>	$14,66 \pm 0,09$	$353 \pm 3$	ES : 16,5 92)
31	$CH_3O^+$	0,7 <sup>f)</sup>	---	-----	---	-----
30	$CH_2O^+$	0,7 <sup>f)</sup>	---	-----	---	-----
28	δ <sup>g)</sup>	1,1 <sup>f)</sup>	---	-----	---	ES : 12,6 92)
26	$C_2H_2^+$	0,7 <sup>f)</sup>	---	-----	---	ES : 15,7 92)

<sup>b)</sup>  $C_2H_2^+$  oder  $CO^+$

Tabelle 9: Photoreaktionen, die zu  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ -Ionen führen.

Photoreaktion	AP (eV)	$\Delta H_f$ (Kcal/Mol)	Lit.
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\cdot + e^-$ (Aceton)	$10,7 \pm 0,2$ 10,33	160 152	73 95
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\cdot + e^-$ (Butanon-2)	$11,0 \pm 0,2$ 10,3	170 154	73 95
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2 + e^-$ (3-Methyl-butanon-2)	10,4	160	95
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COCH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot + e^-$ (Hexanon-2)	10,8	164	95
$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{CO}\cdot + e^-$ (Diacetyl)	9,88	154	96

Tabelle 10: Die Bildungsenthalpie des Keten-Radikalkations  $\Delta H_f(\text{CH}_2\text{CO}^+)$

Methode	Reaktion	AP (eV)	$\Delta H_f$ (Kcal/Mol)	Lit.
PI	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}_4 + e^-$	10,37	205	96
EI	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + e^- \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}_4 + 2 e^-$	10,2	201	87
EI	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + e^- \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO}^+ + 2 e^-$	$9,4 \pm 0,3$	$202^{\text{a})}$ $205^{\text{b})}$	98
EI	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + e^- \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO}^+ + 2 e^-$	$9,99 \pm 0,2$	$216^{\text{a})}$ $219^{\text{b})}$	99
S	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO}^+ + e^-$	9,61	$207^{\text{a})}$ $210^{\text{b})}$	100

Erläuterung zur Tabelle 10:

a) berechnet mit  $\Delta H_f(\text{Keten}) = -14,6$  Kcal/Mol (11,12,13,15)

b) berechnet mit  $\Delta H_f(\text{Keten}) = -11,4$  Kcal/Mol (101)

Tabelle 11: Photoreaktionen, die zu  $\text{CHO}^+$ -Ionen führen

Photoreaktion	AP (eV)	$\Delta H_f$ (Kcal/Mol)	Lit.
$\text{HCHO} + h\nu \longrightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}\cdot + e^-$	$11,95 \pm 0,06$ $11,89 \pm 0,03$	196 194	55 106
$\text{HCOOH} + h\nu \longrightarrow \text{CHO}^+ + \cdot\text{OH} + e^-$	$12,79 \pm 0,03$	195	55
$\text{CH}_3\text{OH} + h\nu \longrightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_2 + \text{H}\cdot + e^-$	$13,06 \pm 0,10$	201	106

Tabelle 12: Das Ionisierungspotential von Methan



IP (eV)	$\Delta H_f(\text{CH}_4^+)$ (Kcal/Mol)	Lit.
12,8 ± 0,2	277,3	107
13,1 ± 0,1	284,2	108
12,99 ± 0,01	281,7	17
12,98 ± 0,02	281,5	18
12,71 ± 0,02	275,2	109
12,704 ± 0,008	275,1	22
12,55 ± 0,05	271,5	62
12,71 ± 0,02	275,2	110

Tabelle 13: Photoreaktionen, die zu  $\text{CH}_3^+$ -Ionen führen

Photoreaktion	AP (eV)	$\Delta H_f$ (Kcal/Mol)	Lit.
$\text{CH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + e^-$	9,82 ± 0,04	261	112
	9,825 ± 0,01	261	113
$\text{CH}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^-$	13,50 ± 0,05	260	110
$\text{CH}_4 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} \cdot + e^-$	14,4 ± 0,1	262	108
	14,25 ± 0,02	259	109
	14,23 ± 0,05	258	62
	14,280 ± 0,004	259	110
$\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$	10,07	272	114,115
$\text{CH}_2\text{Cl} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Cl} + e^-$	13,87	272	115
$\text{CH}_3\text{F} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{F}^-$	12,56	287	115
$\text{CH}_3\text{P} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{P} + e^-$	16,25	289	115
$\text{CH}_3\text{Br} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Br} + e^-$	12,77	259	115
$\text{CH}_3\text{OH} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{OH} + e^-$	13,82 ± 0,04	261	106

Tabelle 14: Photoreaktionen, die zu  $\text{CH}_2^+$ -Ionen führen

Photoreaktion	AP (eV)	$\Delta H_f$ (Kcal/Mol)	Lit.
$\text{CH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H} \cdot + e^-$	15,09 ± 0,03	331	113
$\text{CH}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + e^-$	15,3 ± 0,5	335	108
	15,16 ± 0,04	332	109
	15,19 ± 0,02	332	110
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_2^+ + \text{CH}_2 + e^-$	18,05	337	65
$\text{CH}_3\text{OH} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + e^-$	14,05 ± 0,05	334	106
$\text{CH}_3\text{CN} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_2^+ + \text{HCN} + e^-$	14,94 ± 0,02	333	116

## Verzeichnis der Literatur

- 1) D.Reinke, R.Kräßig, H.Baumgärtel Z.Naturforsch. 28a, 1021 (1973)
- 2) D.Reinke, R.Kräßig, H.Baumgärtel, im Druck
- 3) D.Reinke, Dissertation Freiburg i.Br. 1973
- 4) R.Kräßig, Dissertation Freiburg i.Br. 1974
- 5) R.Haensel, C.Kunz, Z.Angew.Physik 23, 276 (1967)
- 6) R.Haensel, "Basic Properties of Synchrotron Radiation", Proc. Int. Symp. Synchrotron Radiation Users, Daresbury 1973  
DNPL/R26, Seite 3
- 7) M.Skibowski, W.Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
- 8) J.A.R.Samson "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy"  
J.Wiley & Sons, New York 1967 u.dort.zit.Lit.
- 9) U.Nielsen, DESY Interner Bericht F 41-73/2 (1973)  
U.Nielsen "Synchrotron Radiation Data Handling ~~System~~ at DESY"  
Proc.Int.Symp.Synchrotron Radiation Users,  
Daresbury 1973, DNPL/R26, Seite 13
- 10) P.M.Guyon, J.Berkowitz, J.Chem.Phys. 54, 1814 (1971)
- 11) N.A.Lange, "Handbook of Chemistry", McGraw Hill, New York 1967
- 12) D.E.Gray, "American Institute of Physics Handbook",  
McGraw Hill, New York 1972
- 13) R.C.Weast, "Handbook of Chemistry and Physics"  
The Chemical Rubber Comp. Cleveland 1972/73
- 14) D.R.Stull, H.Prophet, JANAF-Tables, Nat.Bur.Stand.(US), NSRDS-NBS 37  
Washington 1971
- 15) J.L.Franklin, J.G.Dillard, H.M.Rosenstock, J.T.Herron, K.Draxl,  
F.H.Field, Nat.Bur.Stand.(US) NSRDS-NBS 26  
"Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of  
Formation of Gaseous Positive Ions", Washington 1969  
und dort zit.Literatur

- 16) J.W.Knowlton, F.D.Rossini, J.Res.NBS 43, 113 (1949)
- 17) K.Watanabe, J.Chem.Phys. 26, 542 (1957)
- 18) K.Watanabe, T.Nakayama, J.Mottl, J.Quant.Spectr.Radiat.Transfer.  
2, 369 (1962)
- 19) R.Bralsford, P.V.Harris, W.C.Price, Proc.Roy.Soc.Lond. A 258, 459  
(1960)
- 20) B.Steiner, C.F.Giese, M.G.Inghram, J.Chem.Phys. 34, 189 (1961)
- 21) J.A.R.Samson, F.F.Marmo, K.Watanabe, J.Chem.Phys. 36, 783 (1962)
- 22) A.J.C.Nicholson, J.Chem.Phys. 43, 1171 (1965)
- 23) J.C.Person, P.P.Nicole J.Chem.Phys. 53, 1767 (1970)
- 24) a) W.C.Price, W.T.Tutte, Proc.Roy.Soc.Lond. A174, 207 (1940)  
b) W.C.Price, Chem.Rev. 41, 257 (1947)
- 25) P.Masclot, D.Grosjean, G.Mouvier, J.Dubois, J.Electron.Spectrosc.  
2, 225 (1973)
- 26) M.J.S.Dewar, S.D.Worley, J.Chem.Phys. 50, 654 (1969)
- 27) D.C.Frost, J.S.Sandhu, Indian.J.Chem. 9, 1105 (1971)
- 28) J.Delfosse, W.Bleakney, Phys.Rev. 56, 256 (1939)
- 29) D.P.Stevenson, J.A.Hipple, J.Am.Chem.Soc. 64, 2769 (1942)
- 30) R.E.Hong, J.Chem.Phys. 16, 105 (1948)
- 31) J.J.Mitchel, F.F.Coleman, J.Chem.Phys. 17, 44 (1949)
- 32) R.E.Fox, W.H.Hickam, J.Chem.Phys. 22, 2059 (1954)
- 33) C.J.Varsel, F.A.Morrill, F.E.Rosnick, W.A.Powell, Anal.Chem.  
32, 182 (1960)
- 34) S.Oshima, Bull.Jap.Petrol.Inst.Tokyo 3, 56 (1961)
- 35) J.Omura, Bull.Chem.Soc.Jap. 34, 1227 (1961)
- 36) J.Okura, *ibid.* 35, 1845 (1962)
- 37) F.P.Lessing, Can.J.Chem. 50, 3973 (1972)
- 38) D.W.Turner, Advance Phys.Org.Chem. 4, 31 (1966)
- 39) H.Basch, M.E.Rubin, H.A.Kübler, C.Baker, D.W.Turner, J.Chem.Phys.  
51, 52 (1969)

- 40) F.H.Field, E.A.Hinkle, J.Chem.Phys. 18, 1122 (1950)
- 41) F.H.Field, J.Chem.Phys. 20, 1734 (1952)
- 42) R.F.Pottier, A.G.Harrison, F.P.Lossing, J.Am.Chem.Soc. 83, 3204 (1961)
- 43) R.F.Pottier, A.J.Lorquet, W.H.Hamill, *ibid.* 84, 529 (1962)
- 44) A.G.Harrison, J.M.S.Tait, Can.J.Chem. 40, 1986 (1962)
- 45) F.H.Dorman, J.Chem.Phys. 43, 3507 (1965)
- 46) F.P.Lossing in R.Breslow, J.T.Groves, J.Am.Chem.Soc. 92, 984 (1970)
- 47) F.P.Lossing, Can.J.Chem. 49, 357 (1971)
- 48) J.A.Kerr, Chem.Rev. 66, 465 (1966)
- 49) D.M.Golden, S.W.Benson, Chem.Rev. 69, 125 (1969)
- 50) F.P.Lossing, K.U.Ingold, I.H.S.Henderson, J.Chem.Phys. 22, 621 (1954)
- 51) D.Beck, O.Osberghaus, Z.Phys. 160, 406 (1960)
- 52) W.A.Chupka, J.Chem.Phys. 48, 2337 (1968)
- 53) K.Watanabe, T.Namioka, J.Chem.Phys. 24, 915 (1956)
- 54) T.Nakayama, K.Watanabe J.Chem.Phys. 40, 558 (1964)
- 55) C.S.Matthews, P.Warneke, J.Chem.Phys. 51, 854 (1969)
- 56) A.C.Parr, F.A.Elder, J.Chem.Phys. 49, 2659 (1968)
- 57) J.Omura, T.Kaneko, Y.Yamada, K.Tanaka, J.Phys.Soc. Jap. 27, 178 (1959)
- 58) J.D.Roberts, A.Streitwieser jr, C.M.Regan, J.Am.Chem.Soc. 74, 4579 (1952)
- 59) R.Breslow, J.T.Groves, G.Ryan, J.Am.Chem.Soc. 89, 5048 (1967)
- 60) D.G.Farnum, G.Mehta, R.G.Silberman, J.Am.Chem.Soc. 89, 5048 (1967)
- 61) R.Breslow, J.T.Groves, J.Am.Chem.Soc. 92, 984 (1970)
- 62) B.Brehm, Z.Naturforsch. 21a, 196 (1966)
- 63) F.H.Field, J.Chem.Phys. 21, 1506 (1953)
- 64) R.Botter, V.H.Dibeler, J.A.Walker, H.M.Rosenstock, *ibid.* 45, 1298 (1966)
- 65) W.A.Chupka, J.Berkowitz, K.M.A.Refaey, *ibid.* 50, 1938 (1969)
- 66) H.Schenk, D.Reinke, H.Baumgärtel unveröffentl. Ergebnisse
- 67) W.C.Walker, G.L.Weissler, J.Chem.Phys. 23, 1547 (1955)

- 68) V.H.Dibeler, R.M.Reese, J.Res.NBS 68A, 409 (1964)
- 69) V.H.Dibeler, R.M.Reese, J.Chem.Phys. 40, 2034 (1964)
- 70) R.Botter, V.H.Dibeler, J.A.Walker, H.M.Rosenstock, *ibid.* 44, 1271 (1966)
- 71) V.H.Dibeler, J.A.Walker, Int.J.Mass.Spec.Ion Phys. 11, 49 (1973)
- 72) F.I.Vilesov, A.N.Terenin, Dokl.Akad.Nauk.SSSR 115, 744 (1957)
- 73) H.Hurzeler, M.G.Inghram, J.D.Morrison J.Chem.Phys. 28, 76 (1958)
- 74) T.M.Sudgen, A.D.Walsh, W.C.Price, Nature 148, 373 (1941)
- 75) A.D.Walsh, Proc.Roy.Soc.Lond. A185, 176 (1946)
- 76) G.Lucazeau, C.Sandorfy, J.Mol.Spectr. 35, 214 (1970)
- 77) B.J.Cocksey, J.H.Eland, C.J.Danby, J.Chem.Soc. B 1971, 790
- 78) T.M.Sudgen, W.C.Price, Trans.Farad.Soc. 44, 116 (1948)
- 79) J.D.Morrison, J.Chem.Phys. 19, 1305 (1951)
- 80) J.D.Morrison, A.J.S.Nicholson *ibid.* 20, 1021 (1952)
- 81) C.A.McDowell, J.W.Warren in " Mass Spectrometry"  
The Inst.of Petroleum London 1952, S.27
- 82) R.I.Reed, Trans.Farad.Soc. 52, 1195 (1956)
- 83) R.I.Reed, M.B.Thomley, *ibid.* 54, 949 (1958)
- 84) D.C.Frost, C.A.McDowell, Report AFCRL-TR-60-423,  
University of Brit.Columbia, Vancouver 1960
- 85) J.Kanomata, Bull.Chem.Soc.Japan 34, 1864 (1961)
- 86) A.Foffani, S.Pignataro, B.Cantone, F.Grasso (1964)  
Z.Physikal.Chemie (Frankfurt) NF 42, 221
- 87) F.H.Dorman J.Chem.Phys. 42, 65 (1965)
- 88) A.Lowrey III, K.Watanabe *ibid.* 28, 208 (1959)
- 89) T.Liu, A.B.F.Duncan *ibid.* 17, 241 (1949)
- 90) M.J.Al-Joboury, D.W.Turner, J.Chem.Soc.(London) 1964, 4434
- 91) A.Langer, Anmerkung in 89)
- 92) E.J.Gallegos, R.W.Kiser, J.Am.Chem.Soc. 83, 773 (1961)
- 93) R.I.Reed, J.C.D.Brand Trans.Farad.Soc. 54, 478 (1958)
- 94) J.R.Major, C.R.Patrick, J.C.Robb, *ibid.* 57, 14 (1961)
- 95) E.Marad, M.G.Inghram, J.Chem.Phys. 40, 3263 (1964)

- 96) E. Murad, M. G. Inghram, J. Chem. Phys. 41, 404 (1964)
- 97) J. A. Devore, H. E. O'Neal, J. Phys. Chem. 73, 2644 (1969)
- 98) F. A. Long, L. Friedman, J. Am. Chem. Soc. 75, 2837 (1953)
- 99) J. E. Collin, R. Loch, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 3, 465 (1970)
- 100) W. C. Price, J. P. Teegan, A. D. Walsh, J. Chem. Soc. London 1951, 920
- 101) R. L. Nuttall, A. H. Laufer, M. V. Kilday, J. Chem. Thermodyn. 3, 167 (1971)
- 102) L. D'Or, J. Collin, Bull. Soc. Roy. Sci. (Liege) 22, 285 (1953)
- 103) H. Pritchard, A. G. Harrison, J. Chem. Phys. 48, 2827 (1968)
- 104) M. A. Haney, J. L. Franklin, Trans. Farad. Soc. 65, 1794 (1969)
- 105) F. H. Dorman, J. Chem. Phys. 50, 1042 (1969)
- 106) P. Warneck, Z. Naturforsch. 26a, 2047 (1971)
- 107) N. Wainfan, W. C. Walker, G. L. Weissler Phys. Rev. 99, 542 (1955)
- 108) R. W. Ditchburn, Proc. Roy. Soc. London A229, 44 (1955)
- 109) V. H. Dibeler, M. Krauss, R. M. Reese, F. N. Harllee  
J. Chem. Phys. 42, 3791 (1965)
- 110) W. A. Chupka, J. Chem. Phys. 48, 2337 (1968)
- 111) T. W. Shannon, A. G. Harrison, Can. J. Chem. 39, 1392 (1961)
- 112) F. A. Elder, C. Giese, B. Steiner, M. Inghram, J. Chem. Phys. 36, 3292  
(1962)
- 113) W. A. Chupka, C. Lifshitz J. Chem. Phys. 48, 1109 (1968)
- 114) V. H. Dibeler, J. A. Walker, J. Chem. Phys. 43, 1842 (1965)
- 115) M. Krauss, J. A. Walker, V. H. Dibeler, J. Res. NBS 72A, 281 (1968)
- 116) V. H. Dibeler, S. K. Liston J. Chem. Phys. 48, 4765 (1968)
- 117) W. A. Chupka, J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 47, 2921 (1967)

