

Fig. 1. Progress, with temperature, of the evolution of rare gases from a 3.3 gram sample of 1 to 5 mm fragments of the enstatite chondrite Abee. Heating was for 1 hour at each temperature plotted.

Pt versus Pt-Rh and W versus W-Re thermocouples were imbedded in the Mo crucible just below the sample.

Results of our experiment are shown in the figure. The heating was for one hour at each temperature. Errors in temperature measurement may be as high as 50 °C, judging from inconsistencies between different thermocouples. The plots of individual isotope yields are in arbitrary units. We have no data on which to base an estimate of variations in mass spectrometer sensitivity during the run, although care was taken to keep conditions unchanged. Judging from the smoothness of the curves and the general agreement with curves obtained by ZÄHRINGER and GENTNER the reproducibility in sensitivity probably stayed within 10 per-

<sup>5</sup> K. R. DAWSON, J. A. MAXWELL, and D. E. PARSONS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **21**, 127 [1960].

## Massenspektrometrische Untersuchung der Entgasungsprodukte von Wasserstoff- und Silicium-haltigem Magnesium

Von K. BORNKESSEL und J. PILOT

Institut für physikalische Chemie und Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg/Sa.  
(Z. Naturforschg. **16 a**, 432—434 [1961]; eingeg. am 30. September 1961)

Im Zusammenhang mit Messungen der Atomwärme von Wasserstoff- und Silicium-haltigem Magnesium zwischen 12 und 300 °K fanden MANNCHEN und BORNKESSEL <sup>1</sup>, daß beim Entgasen dieses Materials im Hochvakuum bei 500 °C sich mit dem Wasserstoff auch Silicium verflüchtigt. Analytische Untersuchungen ergaben,

<sup>1</sup> W. MANNCHEN u. K. BORNKESSEL, *Z. Metallkde.* **51**, 482 [1960].

cent. There was drift due to memory in most of the isotopic ratio measurements. Measurement was by the static method in all cases, so that memory effects could be monitored and corrections successfully applied.

Curves for A and for Xe<sup>132</sup> evolution are in general agreement with those published by the Heidelberg group, despite the hundredfold difference in sample particle size. This independence of gas loss from particle size is a characteristic result in heating experiments with silicates. It indicates that under the laboratory conditions, the zonal dimensions for rare-gas diffusion is usually smaller than the sieve size of the sample particles. Presumably loss of gas after it reaches the margins of these microscopic zones is quite rapid.

Our curve, for the Xe<sup>129</sup>/Xe<sup>132</sup> ratio of the evolved gas is strikingly different from the Heidelberg result, however. Although the ratio of total Xe<sup>129</sup> to total Xe<sup>132</sup> is 5.3, in good agreement with their work, the ratio exhibits temperature variations which are far beyond the possible limits of experimental error—rising to 7.4 (700°) falling to 2.9 (900°) and rising to 7.2 (1200°) again before tailing off to 4.9. It is clear to us that there are phases of the meteorite in which there is a marked excess of Xe<sup>129</sup> and it is most natural to suppose that these are the iodine bearing phases of the meteorite. We see no particular need to doubt that the Xe<sup>129</sup> was formed from I<sup>129</sup> decay *in situ*.

The 700° peak in the Xe<sup>129</sup>/Xe<sup>132</sup> curve occurs close to the temperature at which a yellow-brown sulfide deposit appears on the furnace wall (mentioned also by ZÄHRINGER and GENTNER); this observation suggests that one of the sulfide phases of the meteorite <sup>5</sup> may be relatively rich in iodine. We are investigating this possibility further.

One of us (J. H. R.) presently holds a research appointment in the Miller Institute for Basic Research in Science of this University. We are grateful to the Institute of Geophysics of the University and to the Alfred P. Sloan Foundation for supplementary support for this research program.

daß dies im Verhältnis Atom-% H : Atom-% Si  $\approx 2 : 1$  erfolgt. Hieraus und aus der Bildung eines schwarzbraunen Spiegels (Si) an der ersten kalten Krümmung der Pumpleitung wurde auf das Entweichen von in der Kälte in die Elemente sich zersetzendem SiH<sub>2</sub> geschlossen <sup>2</sup>. Diese Schlußfolgerung sollte durch eine massenspektrometrische Untersuchung sichergestellt werden. Wir hofften dabei, daß eine noch nachweisbare Menge SiH<sub>2</sub> infolge Trägerwirkung von aus dem Magnesium ebenfalls entweichendem Wasserstoff bis zur Ionenquelle gelangen würde, falls die Entgasung unmittelbar am Massenspektrometer durchgeführt wird.

Entgast wurde bei Temperaturen zwischen 440 und 520 °C mit Hilfe der in Abb. 1 wiedergegebenen Anordnung. Die Pumpaggregate des Massenspektrometers dienten gleichzeitig zur Erzeugung des Vakuums im

<sup>2</sup> R. SCHÄFER u. W. KLEMM, *J. prakt. Chem.* **277**, 283 [1958].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

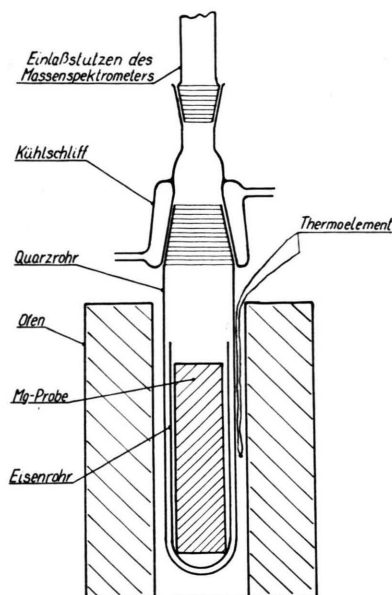


Abb. 1. Entgasungseinrichtung.

Versuchsgefäß. Die Proben waren etwa 20 g schwer, ihr Wasserstoffgehalt betrug 15 ml (NPT)/100 g, der Siliciumgehalt 0,7 Gew.-%. Das verwendete Massenspektrometer war ein einfach fokussierendes Atlas-CH-3-Gerät. Die Energie der ionisierenden Elektronen betrug 40 eV. Der Untergrund wurde bei kaltem evakuiertem Entgasungsrohr ermittelt. Eichspektren von reinem  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SiH_4$ ,  $PH_3$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$  und  $C_2H_6$  bildeten die Grundlage bei der Auswertung der aufgenommenen Spektrogramme.

Da bei den vorliegenden Untersuchungen Silicium-Wasserstoff-Verbindungen im Blickpunkt standen, waren, wie Tab. 1 zeigt, die Massen 28 bis 34 besonders interessant (in der Tabelle blieben Isotope geringer Häufigkeit und organische Verbindungen, die als Entgasungsprodukte des Magnesiums nicht in Frage kommen, unberücksichtigt). Im wesentlichen wurden daher Massenspektrogramme in diesem Bereich ermittelt, in einzelnen Fällen auch zwischen den Massen 1 und 44 bzw. 70 und einmal zwischen 1 und 100.

Die Auswertung der Spektrogramme zeigte folgendes: Der größte Peak des Gesamtspektrums war der der Masse 2 ( $H_2$ ) zuzuordnende, die nächst stärkeren die der Massen 28, 30, 31, 44 ( $CO_2$ ), 18 ( $H_2O$ ) und 29.

| Masse |       |      |         |          |        |        |
|-------|-------|------|---------|----------|--------|--------|
| 28    | $N_2$ | $CO$ | $Si$    | $C_2H_4$ |        |        |
| 29    |       |      | $SiH$   | $C_2H_5$ |        |        |
| 30    | $NO$  |      | $SiH_2$ | $C_2H_6$ |        |        |
| 31    |       |      | $SiH_3$ |          | $P$    |        |
| 32    | $O_2$ |      | $SiH_4$ |          | $PH$   | $S$    |
| 33    |       |      |         |          | $PH_2$ | $SH$   |
| 34    |       |      |         |          | $PH_3$ | $SH_2$ |

Tab. 1. Elemente und Verbindungen mit den Massenzahlen 28–34.

Erstaunlicherweise waren die Peaks der interessierenden Massen 28 bis 34 schon bei der Entgasungstemperatur von  $440^\circ C$  sehr groß. Mit zunehmender Entgasungstemperatur steigerten sie sich weiter, was zwanglos durch erhöhte Gasabgabe der Probe und damit verbundenem Druckanstieg im Massenspektrometer erklärt wird.

In Tab. 2 sind die relativen Intensitäten der Massen 28 bis 32 zusammengestellt, wobei der Peak der Masse 30 jeweils gleich 100 gesetzt wurde. Der vor der Messung aufgenommene Untergrund war so klein, daß er hierbei vernachlässigt werden konnte. Die Peaks der Masse 32 wurden durch Berücksichtigung von Schwefel (aus  $H_2S$  im Massenspektrometer entstanden) korrigiert.

| Masse | Entgasungstemperatur in $^\circ C$ |     |     |     |     |     |     | $SiH_4$<br>Spektrum |
|-------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------|
|       | 440                                | 460 | 480 | 490 | 500 | 510 | 520 |                     |
| 28    | 203                                | 224 | 230 | 250 | 242 | 190 | 187 |                     |
| 29    | 45                                 | 48  | 51  | 61  | 55  | 49  | 50  | 31                  |
| 30    | 106                                | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100                 |
| 31    | 80                                 | 71  | 78  | 82  | 78  | 78  | 76  | 77                  |
| 32    | 9                                  | 11  | 9   | 10  | 9   | 7   | 8   | 7                   |

Tab. 2. Relative Intensitäten der Massen 28 bis 32 bei verschiedenen Entgasungstemperaturen und Eichspektrum des Silans.

Es kann festgestellt werden:

1. Die Peaks der Massen 28 bis 32 können nicht durch 2-fach ionisierte Teilchen zustande kommen, da die Peaks der Massen 56–64 vernachlässigbar klein sind.

2. Ebenso wenig können sie aus Bruchstücken höherer als in Tab. 1 angegebener Verbindungen bestehen, da im allgemeinen die Peaks höherer Massen im Gesamtspektrum sehr klein sind. Eine Ausnahme bildet der 28-Peak, der zum Teil durch  $CO$  als Bruchstück von  $CO_2$  erklärbar ist.

3. Die Intensität der Masse 30 kann in keinem Fall allein durch Äthan  $C_2H_6$  erklärt werden, da das Intensitätsverhältnis der Massen 30 zu 28 erheblich größer gegenüber dem entsprechenden Verhältnis des Äthan-Eichspektrums ist; zudem wird noch ein Teil der 28-Intensität durch  $CO$  und  $N_2$  bedingt.

4. Auch Stickstoffmonoxyd kann ausgeschlossen werden, da nicht anzunehmen ist, daß so große Mengen dieses Stoffes aus Quarz, Eisen oder Magnesium entweichen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß der der Masse 30 zuzuordnende Peak hauptsächlich durch  $SiH_2$  bedingt sein muß, wobei noch nicht entschieden ist, ob es sich dabei um ein Bruchstück vom  $SiH_4$  oder ein Entgasungsprodukt handelt. Einen Aufschluß darüber kann ein Vergleich der relativen Intensitäten der Massen 29 bis 32 mit dem Eichspektrum des Silans geben (Tab. 2).

Auffallend ist die relativ gute Übereinstimmung der Intensitäten der Massen 30, 31 und 32 der Entgasungsmassenspektrogramme mit dem  $SiH_4$ -Eichspektrum, die den Anschein erweckt, es handle sich bei der entwei-

chenden Silicium – Wasserstoff-Verbindung um Silan. Dies kann jedoch zufälliger Natur sein, da die Masse 32 nicht eindeutig auf  $\text{SiH}_4$  zurückzuführen ist. Auf ihr liegt auch  $\text{O}_2$ , dessen Wert aus der Intensität der Masse 16 nur mit einem relativen Intensitätsfehler von  $\pm 20\%$  ermittelt werden kann, so daß es sehr unsicher ist, ob der auf der Masse 32 liegende Intensitätswert von durchschnittlich 9 durch Silan bedingt wird.

Im Gegensatz zu den Intensitäten der Massen 30 bis 32 läßt sich die Intensität der Masse 29 nicht allein durch das Silanspektrum erklären. Da jedoch auf der Masse 29 nur  $\text{SiH}$  liegt, muß ein Teil der ermittelten Intensität (unter Annahme, Silan zähle mit zu den Entgasungsprodukten) durch  $\text{SiH}$  bedingt werden, welches entweder selbst Entgasungsprodukt ist oder aber ein Bruchstück von primärem  $\text{SiH}_2$  oder  $\text{SiH}_3$  sein kann. Die Entscheidung zu treffen, welche der Möglichkeiten in diesem Falle zutrifft, geht über die Aussagekraft dieser massenspektrometrischen Untersuchung hinaus, da es

nicht möglich ist,  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  und  $\text{SiH}_3$  präparativ zu gewinnen und dadurch zu den Eichspektren dieser Stoffe zu gelangen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß es sich um ein Gemisch dieser Stoffe handelt. Dies würde den eingangs erwähnten analytischen Befunden durchaus nicht widersprechen, da diese nur das Bruttoverhältnis von Wasserstoffgehalt zu verflüchtigtem Si wiedergeben.

Es konnte gezeigt werden, daß ein instabiles Subhydrid, wie  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  oder  $\text{SiH}_3$  oder ein Gemisch dieser Verbindungen bei der Heißextraktion von Wasserstoff- und Silicium-haltigem Magnesium auftritt. Damit wurden die eingangs erwähnten Ergebnisse in begrenztem Umfange bestätigt.

Herrn Professor Dr. OELSNER, Direktor des Institutes für Mineralogie und Lagerstättenlehre, möchten wir dafür danken, daß wir vorliegende Untersuchung in seinem Institut durchführen konnten.

### Der Potentialverlauf des tiefsten Singulett- und Triplett-Zustandes von $\text{H}_2$ für große Kernabstände im Rahmen der Heitler-London-Näherung

Von W. A. BINGEL, H. PREUSS und H.-H. SCHMIDTKE

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München  
(Z. Naturforschg. 16 a, 434–435 [1961]; eingeg. am 23. Februar 1961)

Bei Verwendung des HEITLER-LONDONSchen Näherungsansatzes

$$\Psi = \varphi_a(1) \varphi_b(2) \pm \varphi_a(2) \varphi_b(1) \quad (1)$$

mit 
$$\varphi_i(i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \{-r_{ii}\}$$

für die Eigenfunktion des tiefsten Singulett- und Triplett-Zustandes ergeben sich bekanntlich die entsprechenden Energien des  $\text{H}_2$ -Moleküls zu

$$\varepsilon_S = E_S - E_0 = \frac{C+A}{1+S^2} \quad (2a)$$

und 
$$\varepsilon_T = E_T - E_0 = \frac{C-A}{1-S^2} \quad (2b)$$

Dabei ist  $E_0$  = Energie des Grundzustandes zweier H-Atome. Die Integrale  $C$ ,  $A$  und  $S$  sind Funktionen des Kernabstandes  $R$  und haben folgende Form

$$C = \iint \varphi_a(1) \varphi_a(1) V_I(1, 2) \varphi_b(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (3a)$$

$$A = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(1) V_{II}(1, 2) \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (3b)$$

$$S = \int \varphi_a(i) \varphi_b(i) d\tau_i \quad (3c)$$

mit 
$$V_I(1, 2) = \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}}, \quad (4a)$$

$$V_{II}(1, 2) = \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}}. \quad (4b)$$

Alle diese Integrale verschwinden exponentiell für große  $R$ .

Während  $C$  bei  $R=1,38$  at. E. (atomare Einheiten) eine Nullstelle besitzt und dann für alle größeren  $R$  negativ bleibt, wechselt  $A$  zweimal das Vorzeichen. Bekanntlich ist  $A$  für  $R > 0,9$  negativ, wird jedoch später bei  $R=R_1=49,7$  wieder schwach positiv. Dieses Verhalten von  $A$ , zusammen mit der Tatsache, daß für Kernabstände in der Nähe des Bindungsabstandes  $R_0=1,40$  at. E.

$$A < C < 0 \quad (5)$$

gilt, führt zu einer Überschneidung der beiden Kurven  $A$  und  $C$  für große  $R$  (s. Abb. 1). Dieser Schnittpunkt liegt bei  $R=R_2=48,0$  at. E. und ist dadurch ausgezeich-

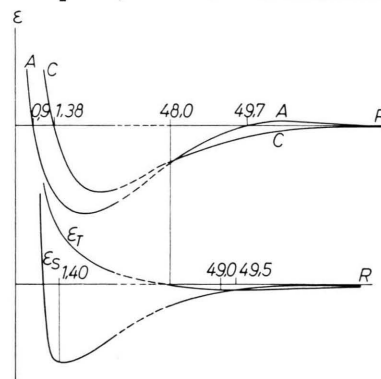


Abb. 1. Nichtmaßstäbliche Darstellung der Kurvenverläufe.

net, daß von dieser Stelle ab ( $R > R_2$ ) die Energie des Triplettzustandes Gl. (2b) negativ wird und darüber hinaus bei  $R=R_3=49,0$  at. E. ein Minimum durchläuft, da sich die Kurve auch der  $E=0$ -Achse mit wachsendem  $R$  asymptotisch nähert.

Eine genauere Rechnung zeigt, daß sich die Kurven  $\varepsilon_T$  und  $\varepsilon_S$  bei  $R=R_4=49,5$  at. E. schneiden (hier ist