

Wasserstoffmoleküle mit vier und fünf Atomen

Von F. KIRCHNER

I. Physikalisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 18 a, 879—880 [1963]; eingegangen am 28. Mai 1963)

Bei der Erzeugung von Überschallmolekularstrahlen mit Düsen kann es infolge starker Abkühlung des Strahlgases durch adiabatische Expansion zur Übersättigung und teilweisen Kondensation kommen, und die so entstandenen Agglomerate lassen sich, wie E. BECKER und seine Mitarbeiter in den letzten Jahren gezeigt haben, als „kondensierte Molekularstrahlen“ ins Hochvakuum überführen und durch Elektronenstoß ionisieren; durch massenspektrometrische Analyse solcher kondensierter Agglomerate von Wasserstoffmolekülen hat HENKES¹ kürzlich nachgewiesen, daß dabei von der Massenzahl 60 an bis über die Massenzahl 1000 hinauf alle geradzahligen Massenzahlen auftreten.

Aber auch dann, wenn die Wasserstofionen in der herkömmlichen Weise, also entweder in einer Kanalstrahlentladung oder mittels Ionisation durch Elektronenstoß bei so niedriger Gasdichte erzeugt werden, daß es keinesfalls zur Übersättigung oder Kondensation kommen kann, findet man im Massenspektrum des Wasserstoffs nicht nur die beim primären Ionisationsprozeß entstehenden H_2^+ -Ionen, sondern außer Wasserstoffatomionen auch H_3^+ -Ionen, also geladene Wasserstoffmoleküle mit drei Atomen, wie schon vor längerer Zeit von THOMSON² und DEMPSTER³ festgestellt worden ist. Und DÖPEL⁴ hat in einer von W. WIEN angeregten Untersuchung der Energieverteilung der geladenen Teilchen eines Wasserstoffkanalstrahls durch visuelle Beobachtungen am Leuchtschirm eines Parabelspektrographen gefunden, daß nicht nur die Parabel der Wasserstoffatomionen, sondern auch diejenige der Wasserstoffmolekülien in einem solchen Maße unterteilt ist, daß man daraus den Schluß ziehen kann, daß nicht nur von den Atomionen, sondern auch von den Molekülionen ein beträchtlicher Anteil durch Zerfall aus solchen Teilchen entstanden sein muß, deren Masse während des Beschleunigungsvorganges in der Entladungsrohre doppelt so groß war als beim Durchgang durch die Ablenkungsfelder des Parabelspektrographen. Nach dieser Feststellung sollte demnach ein Teil der auf dem Leuchtschirm beobachteten H_2^+ -Ionen durch Zerfall von H_4^+ -Ionen entstanden sein; eine direkte Beobachtung der von DÖPEL in vorsichtiger Weise als vorläufig noch hypothetisch bezeichneten H_4^+ -Ionen ist ihm aber nicht gelungen, wahrscheinlich weil der Gasdruck in seiner Entladungsrohre nicht weit genug erniedrigt werden konnte.

Bei einer in den letzten Monaten durchgeföhrten größeren Versuchsreihe mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer mit Zählrohranzeige⁵, bei der u. a.

die Frage geklärt werden sollte, welche minimalen Mengen verschiedener Gase mit einem solchen Gerät eben noch feststellbar sind und gemessen werden können, hat sich nun gezeigt, daß es bei der großen Empfindlichkeit, die mit der Zählrohrregistriermethode erzielt werden kann, durchaus keine Schwierigkeiten bereitet, im Massenspektrum des Wasserstoffs nicht nur H_4^+ -Ionen, auf deren Existenz im Entladungsraum schon DÖPEL aus seinen Leuchtschirmbeobachtungen geschlossen hat, sondern auch H_5^+ -Ionen zu registrieren (Abb. 1). Bei diesen Versuchen wurde durch Verwendung einer genügend niedrigen Beschleunigungsspannung (30 Volt) für die zur Ionisation dienenden Elektronen dafür Sorge getragen, daß möglichst keine Störungen durch mehrfach geladene Ionen höherer Masse eintreten könnten. Ferner konnte die Möglichkeit, daß es sich bei den Teilchen mit der Masse 4 um dreiatomige Teilchen mit 2 H-Atomen und einem D-Atom, bzw. bei den Teilchen mit der Masse 5 um vieratomige Teilchen mit 3 H-Atomen und einem D-Atom oder um dreiatomige Teilchen mit 2 D-Atomen und einem H-Atom handelt, durch die Beobachtung ausgeschlossen werden, daß das Intensitätsverhältnis H_4/H_3 und auch das Verhältnis H_5/H_4 bei niedrigem Gasdruck wesentlich größer ist, als sich aus dem prozentualen Gehalt des natürlichen Wasserstoffs an Deuterium ergeben würde.

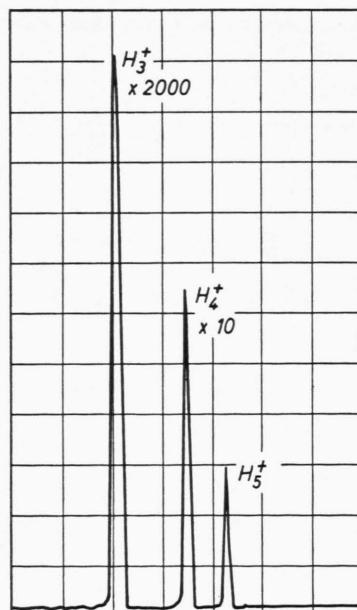


Abb. 1. Massenspektrum von 3-, 4- und 5-atomigen Wasserstoffmolekülen. Die Nichtlinearität der Massenskala beruht darauf, daß das Massenspektrum unter Konstanthaltung des Magnetfeldes durch kontinuierliche Änderung der Beschleunigungs- und Ablenkungsspannung der Ionen registriert wurde.

¹ W. HENKES, Z. Naturforsch. 17 a, 786 [1962].

² J. J. THOMSON, Phil. Mag. 24, 234 [1912].

³ A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 8, 651 [1916].

⁴ R. DÖPEL, Ann. Phys., Lpz. 76, 1 [1925].

⁵ F. KIRCHNER, Naturwiss. 49, 343 [1962]; eine nähere Beschreibung des hier verwendeten Massenspektrometers wird in der Z. angew. Phys. erfolgen.



Die Intensität der H_4^+ - und H_5^+ -Ionen nimmt langsamer mit dem Gasdruck in der Ionenquelle ab als diejenige der H_3^+ -Ionen; das Intensitätsverhältnis H_4/H_3 und auch H_5/H_3 nimmt daher mit abnehmendem Druck zu. Hieraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Während bekanntlich die H_3^+ -Ionen und H_1^+ -Ionen infolge von Zusammenstößen der primär beim Elektronenstoß gebildeten H_2^+ -Ionen mit neutralen H_2 -Molekülen entstehen, wobei das resultierende H_4^+ -Ion in zwei Teilchen zerfällt ($(H_3^+ + H_1^+)$ oder $H_1^+ + H_3^+$), weist die Zunahme des Intensitätsverhältnisses H_4/H_3 und H_5/H_3 darauf hin, daß die H_4^+ - und H_5^+ -Ionen nicht durch Zusammenstöße mit neutralen H_2 -Molekülen im Gasraum gebildet werden, sondern als Folge einer Wechselwirkung mit Molekülen, die auf der Gefäßwand der Ionenquelle adsorbiert sind, wobei offensichtlich die Gefäßwand einen entscheidenden Beitrag zur Aufrechterhaltung der Impuls- und Energiebilanz leistet. Bei unseren bisherigen Versuchen mit einem nicht ausgeheizten Massenspektrometer handelt es sich bei den adsorbierten Molekülen, mit denen die H_2^+ - und H_3^+ -Ionen zur Bildung der H_4^+ - und H_5^+ -Ionen in Wechselwirkung treten, anscheinend überwiegend um H_2O -Moleküle und um Moleküle von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen, die

sich in einem nicht ausgeheizten Massenspektrometer stets mit beträchtlicher Intensität nachweisen lassen. Wir haben auch einige Versuche mit Deuteriumgas gemacht, wobei die Massenzahl 6, herrührend von D_3^+ -Ionen, bei geeigneter Wahl des Gasdrucks in der Ionenquelle mit sehr großer Intensität auftrat. Auch bei diesen Versuchen ist es uns gelungen, vieratomige Molekülionen, hier also mit der Masse 8, nachzuweisen; das Intensitätsverhältnis D_4/D_3 erwies sich aber bei gleichem Gasdruck in der Ionenquelle als erheblich niedriger als das Intensitätsverhältnis H_4/H_3 (wahrscheinlich als Folge der an der Gefäßwand der Ionenquelle noch im Überschuß vorhandenen Moleküle mit leichtem Wasserstoff!), so daß es schon einige Schwierigkeiten bereitete, den Nachweis der D_4^+ -Ionen gegenüber dem störenden Einfluß von O^{++} -Ionen, die von den Sauerstoffatomen der Restgase herführen und die auch bei sehr niedriger Elektronenergie noch nachweisbar sind, einwandfrei sicherzustellen.

Für ihre rege Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche danke ich den Herren Dr. A. BENNINGHOVEN und Dipl.-Phys. J. GRÄSSEL.

Eine Erholungserscheinung im verformten Ferrit zwischen 50 °C und 70 °C

Von KLAUS KOLB und ECKARD MACHERAUCH

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforsch. 18 a, 880—881 [1963]; eingegangen am 6. Juni 1963)

Bei der röntgenographischen Ermittlung von Eigenspannungen^{1, 2} an bei Raumtemperatur plastisch zugverformten Stahlproben werden mit Cr- und Co-Strahlung Gittereigendehnungen gemessen, deren nahezu lineare Verteilungen über $\sin^2 \psi$ einen unterschiedlichen Anstieg aufweisen. Dabei ist ψ der Winkel zwischen Probenoberflächenlot und Dehnungsmeßrichtung in der durch das Oberflächenlot und die Verformungsrichtung aufgespannten Ebene. Werden aus diesen Anstiegen die Eigenspannungen berechnet, so ergeben sich auch bei Berücksichtigung der elastischen Anisotropie unterschiedliche Werte. Dieser mehrfach bestätigte Befund^{3—6} tritt auch dann auf, wenn exakt gleiche Probenbereiche vermessen werden. Ähnliche Resultate wurden bei kfz. Metallen und Legierungen beobachtet⁷ und dort auf die Verfestigungsanisotropie der Kristalle im Vielkristallverband und auf die Selektivität des RÖNTGEN-Verfahrens zurückgeführt. Diese Erklärungsmöglichkeit

versagt bei verformten Stahlproben, da die Unterschiede in den mit Cr- und Co-Strahlung ermittelten Eigenspannungen zu groß sind.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über Verformungseigenspannungen unlegierter Stähle^{5, 8} führten die experimentellen Befunde zu dem Schluß, daß nur ein unterhalb der Rekristallisationstemperatur erholungsfähiger Prozeß als Ursache für die beobachteten Eigenspannungsunterschiede in Frage kommen kann. Es wurden deshalb an einer 13% zugverformten Probe eines Stahles mit 0,34% C mit Cr- und Co-Strahlung die Eigenspannungen unmittelbar nach der Verformung

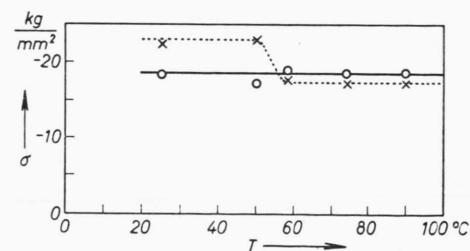


Abb. 1. Mit Cr- (○ Meßpunkte) und mit Co-Strahlung (× Meßpunkte) bestimmte Verformungseigenspannung σ als Funktion der Erholungstemperatur T .

¹ R. GLOCKER, Materialprüfung mit RÖNTGEN-Strahlen unter besonderer Berücksichtigung der RÖNTGEN-Metall-Kunde, Verlag Springer, 4. Aufl., Berlin 1958.

² E. MACHERAUCH u. P. MÜLLER, Z. angew. Phys. 13, 305 [1961].

³ V. HAUK, Arch. Eisenhüttenwesen 25, 273 [1954].

⁴ M. J. DONACHIE u. J. T. NORTON, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. 221, 962 [1961].

⁵ K. KOLB u. E. MACHERAUCH, Zur Frage der Eindeutigkeit röntgenographischer Eigenspannungsmessungen an homogenen und heterogenen Werkstoffen, Metallkundetagung, München 1962. — K. KOLB, Dissertation, T. H. Stuttgart 1963.

⁶ H. CHRISTIAN, persönliche Mitteilung.

⁷ E. MACHERAUCH u. P. MÜLLER, Z. Metallkd. 51, 514 [1960].

⁸ K. KOLB u. E. MACHERAUCH, Naturwiss. 49, 604 [1962].