

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 Moleküle, 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 herrühren und die auch bei sehr niedriger Elektronenenergie 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. Naturforschg. 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 Kristallite 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

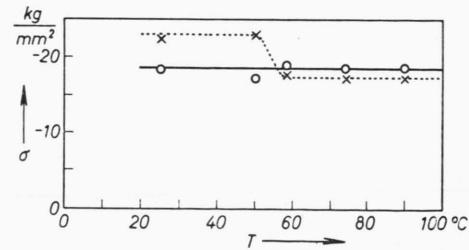


Abb. 1. Mit Cr- (○ Meßpunkte) und mit Co-Strahlung (x Meßpunkte) bestimmte Verformungseigenspannung σ als Funktion der Erholungstemperatur T .

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. HAUKE, 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].



und jeweils nach einer Auslagerung von 10 Minuten bei mehreren Temperaturen zwischen 50 °C und 90 °C bestimmt. Die Eigenspannungen sind als Funktion der Auslagerungstemperatur in Abb. 1 aufgetragen. Zur Berücksichtigung des Einflusses der elastischen Anisotropie auf die Eigenspannungswerte wurde auf die von PRÜMMER⁹ am gleichen Stahl bestimmten röntgenographischen elastischen Konstanten zurückgegriffen. Im Temperaturintervall zwischen 50 °C und 70 °C ver-

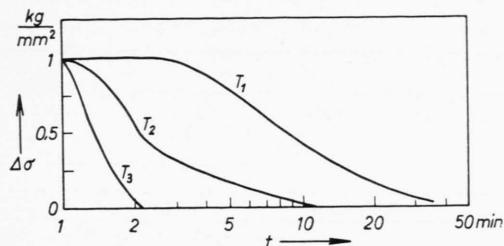


Abb. 2. Abhängigkeit der Erholung des Eigenspannungsunterschiedes $\Delta\sigma$ von der Auslagerungszeit t bei verschiedenen Temperaturen ($T_1 = 56^\circ\text{C}$, $T_2 = 64^\circ\text{C}$, $T_3 = 66^\circ\text{C}$). $\Delta\sigma$ ist auf 1 normiert.

⁹ R. PRÜMMER, Diplomarbeit, T. H. Stuttgart 1963.

¹⁰ A. A. JOHNSON, J. Less Common Metals **2**, 241 [1960].

¹¹ G. H. KINCHIN u. M. W. THOMSON, J. Nuclear Energy **6**, 275 [1958].

¹² D. G. MARTIN, Acta Met. **5**, 371 [1957].

¹³ L. A. NIEMARK u. R. A. SWALIN, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **218**, 82 [1960].

¹⁴ W. C. LESLIE, J. T. MICHALAK u. F. W. AUL, U. S. Steel Corp. Res. Rep. PR 55.

¹⁵ E. BIRCHENALL u. R. F. MEHL, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **188**, 144 [1950]. — F. S. BUFFINGTON, I. D.

schwindet der Eigenspannungsunterschied. Die Kinetik der Erholungerscheinung geht aus Abb. 2 hervor, wo die bei 56 °C, 64 °C und 66 °C beobachteten Erholungskurven aufgetragen sind. Sie führen auf eine Aktivierungsenergie von etwa 0,8 eV. Dieser Wert liegt in der Größenordnung, die man auf Grund eines Vergleiches der bei anderen krz. Metallen wie Nb¹⁰, Mo^{11, 12}, Ta¹⁰ und W^{11, 13} vorliegenden Messungen als Wanderungsenergie der Leerstellen im Ferrit erwartet. Allerdings würde man einen etwas tiefer liegenden Temperaturbereich vermuten¹⁴. Die Aktivierungsenergiebestimmungen¹⁵ der Selbstdiffusion in Eisen und Angaben über die Bildungsenergie¹⁶ von Leerstellen führen für die Aktivierungsenergie der Leerstellenwanderung ebenfalls auf die Größenordnung des oben angegebenen Wertes von etwa 0,8 eV.

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. R. GLOCKER danken wir für sein Interesse an diesen Untersuchungen. Herr cand. phys. R. PRÜMMER stellte in dankenswerter Weise die röntgenographischen elastischen Konstanten zur Verfügung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte durch Überlassung von Geräten die durchgeföhrten Versuche.

BAKALAR u. M. COHEN, Proc. Conference on the Physics of Powder Metallurgy, New York 1951. — V. M. GOLIKOV u. V. T. BORISOV, 4. Symp. on the Problem of Metallography and the Physics of Metals, U.S. Atomic Energy Commission Translation **2924**, 365 [1955]. — C. LEYMONIE u. P. LACOMBE, Rev. Métall **6**, 524 [1958]. — R. J. BORG u. C. E. BIRCHENALL, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs **218**, 980 [1960]. — F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO u. M. COHEN, Acta Met. **9**, 434 [1961].

¹⁶ R. F. MEHL, M. SWANSON u. G. M. POUND, Acta Met. **9**, 256 [1961].

Die anomale Bathochromie der Wursterschen Farbsalze

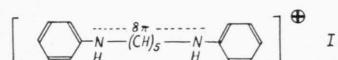
Von SIEGFRIED DÄHNE und DIETER LEUPOLD

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

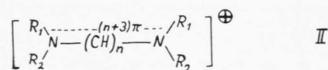
(Z. Naturforschg. **18 a**, 881—882 [1963]; eingegangen am 28. Mai 1963)

Die Verknüpfung von π -Elektronensystemen mit Alkylgruppen bewirkt im allgemeinen eine geringfügige Rotverschiebung der langwelligsten π -Elektronenanregungsbande¹. Im Falle des einfachen Pentamethinfarbstoffes (I) wird die Lichtabsorption merkwürdigerweise von 487 nm nach 450 nm hypsochrom verschoben, wenn

die beiden endständigen Protonen durch Methylgruppen substituiert werden^{2—4}.



Wiederholt war darauf hingewiesen worden, daß die Polymethinfarbstoffe und die organischen Radikal-Kationen eine im Prinzip gleiche Elektronenstruktur besitzen, nämlich $(n+3)\pi$ -Elektronen auf n Methinkettenatome (II), wobei letztere ein geradzahliges, erstere ein ungeradzahliges n aufweisen^{5—7}. Trotz die-



¹ H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, 1. Aufl., Weinheim/Bergstraße 1959, S. 309 f., 318, 369 f., 596 ff.

² L. G. S. BROOKER, F. K. WHITE, G. H. KEYES, C. P. SMITH u. P. F. OESPER, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3192 [1941].

³ H. GRIGORJEW, J. GINZE u. S. AFANASEJEW, J. angew. Chem. **29**, 865 [1959].

⁴ Eigene Meßwerte.

⁵ H. KUHN, Helv. Chim. Acta **34**, 2371 [1951].

⁶ E. WEITZ, Angew. Chem. **66**, 658 [1954].

⁷ S. DÄHNE, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss., im Druck.