

Abb. 2. Energiespektren von Primär- und Sekundär-Ionen bei Energien des einfallenden Ions von 7 und 4 eV (S und K: Bandenlage nach dem Spektator-Stripping bzw. Komplex-Modell).

mit größerenordnungsmäßig vergleichbaren Häufigkeiten auftreten können. Mit abnehmender Energie des einfallenden CD_4^+ -Ions werden die beiden Banden immer breiter und gehen allmählich ineinander über; dies erkennt man aus dem Spektrum bei $E_1 = 4$ eV. Dieses Verhalten entspricht dem früher postulierten Übergang Stripping \rightarrow Komplex mit abnehmender Ionenenergie.

Bei $E_1 = 7$ eV beträgt die translatorische Energie im Schwerpunktssystem 3,5 eV; im Falle der oben erwähnten Reaktionen vom Typ $X^+ + H_2$ war bei dieser Schwerpunktenergie das Spektator-Stripping-Modell in idealer Weise erfüllt. Der hohe Anteil der Komplexbildung bei der Methan-Reaktion wird darauf zurückgeführt, daß hier die Reaktanden (und der Komplex) eine viel größere Anzahl innerer Freiheitsgrade als bei den Reaktionen vom Typ $X^+ + H_2$ besitzen. Die Zeit τ , die zur Verteilung der überschüssigen Energie des Komplexes auf die verschiedenen Freiheitsgrade erforderlich ist, dürfte mit steigender Zahl der Freiheitsgrade kürzer werden. Faßt man Komplex-Bildung und Stripping als kompetierende Prozesse auf, deren Häufigkeiten vom Verhältnis der Stoßzeit t zu τ abhängen, wobei Stripping mit steigendem Verhältnis τ/t begünstigt wird, läßt sich die Komplexbildung bei hohen relativen kinetischen Energien zweier Stoßpartner, die zahlreiche innere Freiheitsgrade haben, im Prinzip verstehen. Andererseits mag es sein, daß in der Hyperfläche des chemischen Potentials ein Topf vorhanden ist. Wenn die Reaktanden mit relativ kleinem Stoßparameter kollidieren, gelangen sie in diesen Potentialtopf und verbleiben dort für einige Zeit, bis die Produkte herauslaufen; bei Stößen mit größerem Parameter werden die Teilchen nicht so lange festgehalten, so daß die Reaktion nur durch den Stripping-Prozeß erfolgen kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Chemische Reaktionskinematik

VII. Zum Stoßmechanismus der Reaktion $CD_3^+ + CD_4 \rightarrow C_2D_5^+ + D_2$

A. DING, A. HENGLEIN und K. LACMANN

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

(Z. Naturforsch. 23 a, 780—781 [1968]; eingegangen am 27. März 1968)

Der impulsive Verlauf chemischer Reaktionen ist bisher nur bei einfachen Atomübertragungen in Ion-Moleköl- und in Alkaliatom-Moleköl-Strahlen nachgewiesen worden. Je nachdem, ob ein Produkt bevorzugt nach vorn oder hinten im Schwerpunktssystem gestreut wird, spricht man vom "Stripping"-¹ oder "Rebound"-² Mechanismus. Bei der Reaktion $CD_3^+ + CD_4 \rightarrow C_2D_5^+ + D_2$, deren Ablauf in einem konventionellen Massenspektrometer entdeckt worden ist³, werden je zwei Bindungen gesprengt und neu gebildet. Die Verteilung der translatorischen Energie von Primär- und Produkt-Ion dieser relativ komplizierten Reaktion

¹ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, Z. Naturforsch. 17 a, 452 [1962]; 18 a, 753 [1963].

² D. R. HERSCHEBACH, Disc. Faraday Soc. 33, 149 [1962].

³ D. O. SCHISSLER u. D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. 24, 926 [1956].

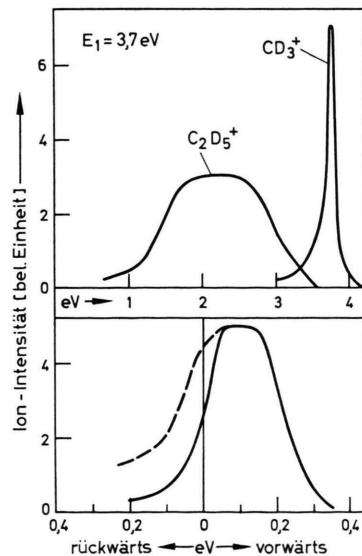


Abb. 1. Oben: Verteilung der translatorischen Energie in Vorwärtsrichtung von Primär- und Sekundär-Ionen im Laboratoriumssystem. Unten: Verteilung der translatorischen Energie in Vorwärtsrichtung des Produkt-Ions im Schwerpunktssystem. Gestrichelt: Korrigiert für den Verlust von Produkt-Ionen auf Grund der Geometrie der Meßanordnung.



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

wurde nach der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Methode bestimmt⁴. Abb. 1 zeigt oben das Spektrum der translatorischen Energie in der Vorwärtsrichtung im Laboratorium- und unten im Schwerpunktssystem. Die Energie des einfallenden CD_3^+ -Ions betrug 3,7 eV. Die Form und Intensität des Spektrums waren unabhängig von der Beschleunigungsspannung hinter dem Stoßraum (vgl. U_1 in Abb. 1 der voranstehenden Mitteilung); dies bedeutet, daß nur Ionen registriert wurden, die unter weniger als 5° zur Vorwärtsrichtung im Laborsystem gestreut wurden.

Der größte Teil der $C_2D_5^+$ -Ionen wird im Schwerpunktssystem nach vorn gestreut. Bevorzugte Vorwärtsstreuung haben auch HERMAN et al. beobachtet⁵. Am häufigsten ist die Energie des Produkt-Ions im Schwerpunktssystem gleich 0,08 eV. Das D_2 -Teilchen wird dementsprechend bevorzugt nach hinten gestreut mit einer

Energie von

$$0,08 \cdot \frac{M(C_2D_5)}{M(D_2)} = 0,68 \text{ eV} \quad (M: \text{Masse}).$$

Die translatorische Wärmetönung der Reaktion (translatorische Energie der Produkte minus der Energie der Reaktanden im Laboratoriumssystem) beträgt $-1,2$ eV beim häufigsten Streuprozeß. Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchung ist zu erwähnen, daß selbst komplizierte chemische Reaktionen unter Umständen impulsiv verlaufen können; die beobachtete Vorwärtsstreuung des Produkt-Ions entspricht dem "Stripping"-Mechanismus, bei dem ein intermediärer „Komplex“ kürzer als eine halbe Rotationsperiode lebt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

⁵ Z. HERMAN, priv. Mitteilung.

⁴ A. DING, A. HENGLEIN u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 779 [1968].

Einfluß der Teilchengröße auf die Néel-Temperatur von Cr_2O_3 -Pulvern

W. GUNSSER, W. HILLE und A. KNAPPWOST

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **23 a**, 781—783 [1968]; eingegangen am 2. März 1968)

Eine Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bzw. der Magnetisierung ferro- und antiferromagnetischer Pulver von der Teilchengröße der Körner ist auf Grund der Néelschen Theorie des Superantiferromagnetismus¹ zu erwarten und wurde auch schon mehrfach gefunden², während im Falle des Kollektivparamagnetismus von Co-Teilchen die Magnetisierung der spontan magnetisierten Bereiche sich noch bei Teilchengrößen von ca. 15 Å gleich derjenigen des ausgedehnten Materials erwies³. Untersuchungen über Verschiebungen der Néel-Temperaturen an Proben verschiedener Teilchengröße liegen bis jetzt nicht vor.

Schwache paramagnetische Resonanzabsorptionseffekte an antiferromagnetischen Pulvern im Bereich unterhalb der Néel-Temperatur⁴, die darauf hindeuten, daß Pulveranteile geringerer Teilchengröße hier noch ein paramagnetisches Verhalten zeigen, geben den Anlaß, die Teilchengrößenabhängigkeit des antiferro-

magnetischen Umwandlungspunktes von Chromoxid näher zu studieren.

Zur Bestimmung des Überganges vom para- in den antiferromagnetischen Zustand werden neben der Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten hauptsächlich die Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der Molwärme herangezogen, um den am Néel-Punkt auftretenden Lambda-Übergang⁵ festzustellen. Im folgenden benutzten wir hierzu außer Molwärmemessungen die schon früher⁶ für andere Systeme erfolgreich angewandte Methode der Messung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenspinresonanzabsorption.

Chromoxid besitzt eine Néel-Temperatur, die nach Messungen von HONDA und SONÉ⁷ bei 34°C liegen soll. Spätere Messungen an polykristallinen Proben wichen z. T. nicht un wesentlich von diesen Werten ab. Angegeben werden 50°C ⁸, 37°C ⁹ bzw. wieder 34°C ¹⁰. Wir fanden in einer früheren Untersuchung

$$T_N = (37 \pm 0,5)^\circ\text{C}^4.$$

Die T_N -Werte erweisen sich nach unseren Erfahrungen als geringfügig abhängig von der Herstellungsmethode.

Die Darstellung der Proben erfolgte nach zwei Verfahren: Einmal wurde in Anlehnung an Angaben von SRIVASTAVA¹¹ Chromhydroxid aus einer Chromnitrat-

¹ L. NÉEL, C. R. Acad. Sci. Paris **252**, 4075 [1961]; **253**, 9, 203 und 1286 [1961].

² L. BLANC u. G. CHAUDRON, C. R. Acad. Sci. Paris **180**, 289 [1925]. — L. BLANC, Ann. Chim. (10) **6**, 182 [1926]. — L. NÉEL, C. R. Acad. Sci. Paris **252**, 4075 [1961].

³ A. KNAPPWOST u. H. D. STEIN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1378 [1957]. — A. KNAPPWOST, A. ILLENBERGER u. L. J. NUNEZ, Z. phys. Chem. Frankfurt **23**, 10 [1960].

⁴ A. KNAPPWOST u. W. GUNSSER, Z. phys. Chem. Frankfurt **21**, 306 [1959].

⁵ A. KNAPPWOST, W. GUNSSER u. H. LECHERT, Z. phys. Chem. Frankfurt **47**, 207 [1965].

⁶ A. KNAPPWOST u. W. GUNSSER, Ber. Bunsenges. **67**, 588 [1963].

⁷ K. HONDA u. T. SONÉ, Sci. Rep. Tohoku Univ. **3**, 134 [1914].

⁸ G. FOEX u. M. GRAFF, C. R. Acad. Sci. Paris **209**, 160 [1939]. — D. E. COX, W. J. TAKEI u. G. SHIRANE, J. Phys. Chem. Solids **24**, 405 [1963].

⁹ J. JAFFREY u. J. VILOTEAU, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1701 [1948].

¹⁰ J. VOLGER, Nature London **170**, 1027 [1952].

¹¹ K. G. SRIVASTAVA, C. R. Acad. Sci. Paris **253**, 2887 [1961]. — K. G. SRIVASTAVA u. R. SRIVASTAVA, Nuovo Cim. **39**, 71 [1965].