

besitzen an der oberen Integrationsgrenze je den Wert null, da nach (2)  $\psi_a$  und  $\psi_b$  an jedem Zweigende null ist. Es folgt daher aus (9) die Gleichung:

$$\sum_{\nu=1}^n \left[ -\psi_b \frac{d\psi_a}{ds_\nu} + \psi_a \frac{d\psi_b}{ds_\nu} \right]_{s_\nu=0} = 0.$$

Da  $\psi$  am Verzweigungspunkt eindeutig festliegt, also z. B.  $\psi_a(s_1=0) = \psi_a(s_2=0) = \psi_a(s_n=0) = \psi_{a,P}$  ist, ergibt sich daraus die Gleichung

$$-\psi_{b,P} \sum_{\nu=1}^n \left( \frac{d\psi_a}{ds_\nu} \right)_P + \psi_{a,P} \sum_{\nu=1}^n \left( \frac{d\psi_b}{ds_\nu} \right)_P = 0. \quad (9a)$$

Es ist also

$$\frac{1}{\psi_{a,P}} \sum_{\nu=1}^n \left( \frac{d\psi_a}{ds_\nu} \right)_P = \frac{1}{\psi_{b,P}} \sum_{\nu=1}^n \left( \frac{d\psi_b}{ds_\nu} \right)_P \quad (10)$$

<sup>4</sup> Sind  $r$  Verzweigungspunkte  $P_1, P_2 \dots P_\varrho \dots P_r$  vorhanden und werden überdies verallgemeinert komplexe Wellenfunktionen betrachtet, so ergibt sich analog zu (9a) die Beziehung

$$\sum_{\varrho=1}^r \left( \psi_b^* \sum \frac{d\psi_a}{ds_\nu} - \psi_a \sum \frac{d\psi_b^*}{ds_\nu} \right)_{P_\varrho} = 0 \quad (11)$$

als Bedingung dafür, daß die Funktionen  $\psi_a$  und  $\psi_b$  orthogonal zueinander sind. Darin ist  $\psi_b^*$  konjugiert komplex zu  $\psi_b$ ; die Summen zwischen den Klammern sind über die Anteile aller Äste, die sich in  $P_\varrho$  treffen, zu erstrecken.

gleich einer Konstanten  $K$ . Die linke Seite von (10) ist nur von  $\psi_a$ , die rechte Seite nur von  $\psi_b$  abhängig. Eine Beziehung dieser Art gilt für je zwei beliebig herausgegriffene Funktionen des betrachteten Systems, und daher ist  $K$  eine für das gesamte System orthogonaler Funktionen charakteristische Konstante. Gl. (4) folgt daher sofort aus Gl. (10).

In Gl. (4) treten nur Größen auf, die den Verlauf der Wellenfunktion  $\psi$  in der unmittelbaren Nachbarschaft vom Verzweigungspunkt  $P$  und nicht den weiteren Verlauf von  $\psi$  kennzeichnen; beim Übergang zu einem beliebig kompliziert verzweigten System bleibt die Gleichung daher im Falle jedes Verzweigungspunkts unverändert bestehen, wobei die Summe in (4) über die Beiträge aller Äste, die sich in einem herausgegriffenen Verzweigungspunkt  $P$  treffen, zu erstrecken ist<sup>4</sup>.

Die Beziehung wird durch Gl. (4), wonach

$$\sum \left( \frac{d\psi_a}{ds_\nu} \right)_{P_\varrho} = K_\varrho \psi_{a,P_\varrho}; \quad \sum \left( \frac{d\psi_b^*}{ds_\nu} \right)_{P_\varrho} = K_\varrho \psi_{b,P_\varrho}^* \quad (12)$$

ist, befriedigt, indem durch Einsetzen der Ausdrücke (12) in Gl. (11) die linke Seite dieser Beziehung gleich

$$\sum_{\varrho=1}^r (\psi_b^* K_\varrho \psi_a - \psi_a K_\varrho \psi_b^*)_{P_\varrho}$$

also identisch null wird. Gl. (4) stellt also auch in diesem allgemeinen Fall eine hinreichende Bedingung für die Orthogonalität der Funktionen  $\psi_a$  und  $\psi_b$  dar.

## Bildung stabiler negativer Ionen in einigen Gasen und Dämpfen bei Elektronenstoß

Von O. Rosenbaum und H. Neuert

Physikalisches Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforsch. 9a, 990—991 [1954]; eingeg. am 18. Oktober 1954)

Die früheren Untersuchungen mit dem Massenspektrometer über die Bildung stabiler negativer Ionen bei Elektronenstoß werden auf weitere Gase und Dämpfe ausgedehnt. Es werden dabei negative Ionen sowohl infolge von Dissoziation mit Elektroneneinfang (Resonanzeinfang) als auch bei Dissoziation mit Bildung eines Ionenpaares beobachtet. Zur Kontrolle der Apparatur, insbesondere zur Festlegung der Elektronenenergieskala wurden zunächst einige bekannte Substanzen wie  $O_2$ ,  $(CN)_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $BF_3$ ,  $HCl$  und  $HBr$  ausgemessen. Die Übereinstimmung der hier gefundenen Resultate mit den früher angegebenen<sup>1,2,2a</sup> ist durchaus befriedigend. Der Vergleich der hier beobachteten Appearance-Potential-Werte für den Resonanzeinfang untereinander ergibt einen möglichen Fehler in der Energieskala von  $\pm 0,3$  eV. Nach den hiesigen Beobachtungen könnte der Wert für die Bil-

dung von  $F^-$  aus  $BF_3$  um etwa 0,4 eV kleiner sein als der Wert von 11,2 eV von Marriot und Craggs. Im Falle des  $NH_3$  wurde überprüft, in welchem Ausmaß und mit welcher zeitlichen Abhängigkeit die Kontakt-potentialänderungen zwischen Glühdraht und Ionisierungskästchen die Genauigkeit der Messung der Elektronenenergie beeinträchtigen können. Die beobachteten Änderungen waren aber geringer, als ursprünglich vermutet worden war.

Es wurden die folgenden Gase neu untersucht:  $CS_2$ ,  $SO_2$ ,  $SiF_4$ ,  $PH_3$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ .

Vor allem wurden die Appearance-Potentiale der Resonanzlinien und die Lage der Resonanzmaxima bestimmt.

Die Appearance-Potentiale für die Ionenpaarbildung waren aus Intensitätsgründen meist nur ungenau feststellbar, sie sind deswegen in Tab. 1 nicht aufgeführt.

Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 enthalten. In Spalte 5 ist eine Angabe über die Größenordnung der entstehenden Intensitäten solcher Resonanzmaxima gemacht, in Spalte 6 eine Aussage darüber, welcher Prozeß an Häufigkeit überwiegt. In manchen Fällen wurden mehrere Einfangsresonanzstellen festgestellt (z. B. bei  $S^-$  aus  $CS_2$ , bei  $PH_2^-$  und  $PH^-$  aus  $PH_3$ ), die

<sup>1</sup> J. Marriot u. J. D. Craggs, The Inst. of Petroleum, Paper No. 13, Conf. of Applied Mass Spectrometry, Oct. 1953.

<sup>2</sup> H. Gutbier u. H. Neuert, Z. Naturforsch. 9a, 335 [1954].

<sup>2a</sup> H. Neuert u. O. Rosenbaum, Naturwiss. 41, 85 [1954].



nicht ohne weiteres durch verschiedene Arten der Dissoziation erklärt werden können. Diese Beobachtungen bedürfen noch weiterer Klärung.

Gas	Ionen- sorte	AP (eV)	Maximum (eV) des Resonanz- einfangs	rel. Häufigkeit	über- wiegen- der Prozeß:
CS <sub>2</sub>	S <sup>-</sup>	3,2 u. 5,8	3,9 u. 6,6	mäßig	II
SO <sub>2</sub>	O <sup>-</sup>	3,5	4,4	groß	I
	SO <sup>-</sup>	3,9	4,8	groß	I
	S <sup>-</sup>	3,6	4,5	klein	I
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	2,2	3,1	groß	I
H <sub>2</sub> Se	HSe <sup>-</sup>	1,8	2,6	groß	II
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	1,1	1,7	groß	II
	F <sup>-</sup>	2,8	3,7	mäßig	II
PH <sub>3</sub>	PH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,8 u. 5,3	3,5 u. 6,4	mäßig	I
	PH <sup>-</sup>	6,8 u. 8,6	7,8 u. 9,8	mäßig	I
	P <sup>-</sup>	6,2	7,2	klein	I
	H <sup>-</sup>	6,4	7,4	klein	II
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	0,4	1,1	groß	II
	S <sup>-</sup>	2,6	3,6	klein	I
SOCl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	0,5 u. 3,5	1,1 u. 4,5	groß	II
	O <sup>-</sup>	4,2	5,2	mäßig	I
	SO <sup>-</sup>	4,5	5,4	mäßig	I
	S <sup>-</sup>	1,5	2,5	klein	I
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	0,6	1,2	groß	II
	S <sup>-</sup>	3,9	4,9	klein	II
	O <sup>-</sup>	3,9	4,8	klein	I
	SO <sup>-</sup>	4,1	5,0	klein	I

I = Resonanzeinfang

II = Ionenpaarbildungsprozeß

Tab. 1.

Wegen ihrer günstigen Verwendung als Zusatzgase bei der Füllung der Druckkessel von Druckbandgeneratoren wurde in CO<sub>2</sub> und in CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> erneut nach negativen Ionen gesucht. In CO<sub>2</sub> wurden bei den im Massenspektrometer herrschenden niedrigen Drucken von einigen 10<sup>-4</sup> Torr praktisch keine negativen Ionen beobachtet. Bei CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> wurden entgegen einem früheren Befund<sup>3</sup> die kritischen Potentiale für Einfangsresonanzen für Cl<sup>-</sup> bei 1,1 eV und für F<sup>-</sup> bei 2,8 eV festgestellt.

<sup>3</sup> R. F. Baker u. J. T. Tate, Phys. Rev. **53**, 683 [1938].

<sup>4</sup> H. Neuert, Z. Naturforschg. **8a**, 459 [1953].

<sup>5</sup> Franklin u. Lumplin, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1023 [1952].

Bei früheren Untersuchungen<sup>4</sup> wurde beobachtet, daß in SeH<sub>2</sub> und SH<sub>2</sub> negative Ionen recht häufig gebildet werden. Infolge einer erst später erkannten Unzulänglichkeit der verwendeten Apparatur wurden diese Ionen dabei irrtümlich dem Se<sup>-</sup> bzw. S<sup>-</sup> zugeschrieben. Die Wiederholung der Messungen ergab eindeutig, daß es sich aber um HSe<sup>-</sup> und HS<sup>-</sup> handelt. Die damals gegebenen Abschätzungen für die Elektronenaffinität (EA) von Se und S sind damit hinfällig. Für die Elektronenaffinität von SeH und SH ergibt sich eine untere Grenze von 1,1 eV bzw. 1,6 eV. H<sub>2</sub>Se und H<sub>2</sub>S verhalten sich also hinsichtlich der Bildung negativer Ionen anders als das Molekül H<sub>2</sub>O, bei dem die O<sup>-</sup>-Bildung überwiegt, was durch die hiesigen Messungen bestätigt wird.

Aus den Untersuchungen an CS<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> kann man eine Abschätzung für die EA(S) machen. S<sup>-</sup> entsteht aus CS<sub>2</sub> z. B. durch Dissoziation in CS + S<sup>-</sup>. Die Bindungsenergie CS + S beträgt 4,4 eV<sup>5</sup>. Das kritische Potential für das niedrigere Einfangsmaximum liegt bei 3,2 eV, so daß man daraus eine untere Grenze für die EA(S) von 1,2 eV bekommt. Eine Dissoziation in C + S + S würde eine Energie von 10,5 eV erfordern; mit den beobachteten kritischen Potentialen für die Einfangsmaxima würden daraus viel zu hohe Elektronenaffinitäten folgen, so daß man diesen Prozeß für die Deutung der beobachteten Maxima offenbar ausschließen kann. Aus der Dissoziation von SO<sub>2</sub> in S<sup>-</sup> + O<sub>2</sub> (kritisches Potential für Elektroneneinfang 3,6 eV) kann man mit D(SO<sub>2</sub> → S + O<sub>2</sub>) = 5,8 eV<sup>6</sup> auf eine untere Grenze von EA(S) von 2,2 eV schließen. Dieser Wert ist noch etwas höher, als man nach theoretischen Überlegungen erwarten möchte (1,5 eV)<sup>7</sup>. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß der niedrige Wert bei CS<sub>2</sub> dadurch zustande kommt, daß noch kinetische Energien bei dem Dissoziationsvorgang auftreten, während dies für den Fall des S<sup>-</sup> aus SO<sub>2</sub> wenig wahrscheinlich ist, da der Wert von 2,2 eV schon recht hoch liegt.

<sup>6</sup> Gmelins Handbuch der Chemie, Band 9B, Schwefelverbindungen (1953).

<sup>7</sup> A. G. Gaydon, Dissociation Energies (1953), S. 593, Chapman and Hall, London.

## Die Dissoziationsenergien von CaO, SrO und BaO

Von A. Lagerqvist und L. Huldt

Institut für Physik der Universität Stockholm

(Z. Naturforschg. **9a**, 991—992 [1954]; eingeg. am 1. Oktober 1954)

Durch spektroskopische Intensitätsmessungen von Atomlinien in Flammen bestimmten wir vor einigen Jahren<sup>1</sup> die Dissoziationsenergien der Erdalkalioxyde

MgO, CaO, SrO und BaO. Wir<sup>2</sup> haben später die experimentelle Methodik entwickelt und u. a. die photographische Intensitätsbestimmung durch photoelektrische Messung ersetzt. In dieser Weise haben wir die Dissoziationsenergien einiger anderer Oxyde<sup>2,3</sup> bestimmt.

Inzwischen sind die Dissoziationsenergien der Erdalkalioxyde von verschiedenen Gesichtspunkten aus diskutiert worden<sup>4,5,6</sup>. Wir haben es deshalb für rich-

<sup>1</sup> L. Huldt u. A. Lagerqvist, Ark. Fys. **2**, 333 [1950].

<sup>2</sup> A. Lagerqvist u. L. Huldt, Z. Naturforschg. **8a**, 493 [1953].

<sup>3</sup> L. Huldt u. A. Lagerqvist, Z. Naturforschg. **9a**, 358 [1954].

<sup>4</sup> G. Drummond u. R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc. **47**, 1275 [1951].

<sup>5</sup> L. Brewer, Chem. Rev. **52**, 1 [1953].

<sup>6</sup> A. G. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 2. Ed., London 1953.