

besitzen an der oberen Integrationsgrenze je den Wert null, da nach (2) ψ_a und ψ_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 ψ 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

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

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

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

als Bedingung dafür, daß die Funktionen ψ_a und ψ_b orthogonal zueinander sind. Darin ist $\psi_{b,\varrho}^*$ konjugiert komplex zu ψ_b ; die Summen zwischen den Klammern sind über die Anteile aller Äste, die sich in P_ϱ treffen, zu erstrecken.

gleich einer Konstanten K . Die linke Seite von (10) ist nur von ψ_a , die rechte Seite nur von ψ_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 ψ in der unmittelbaren Nachbarschaft vom Verzweigungspunkt P und nicht den weiteren Verlauf von ψ 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 ist⁴.

Die Beziehung wird durch Gl. (4), wonach

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

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

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

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

Bildung stabiler negativer Ionen in einigen Gasen und Dämpfen bei Elektronenstoß

Von O. Rosenbaum und H. Neuert

Physikalisches Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforschg. 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 (Resonanzefang) 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^{1, 2, 2a} ist durchaus befriedigend. Der Vergleich der hier beobachteten Appearance-Potential-Werte für den Resonanzefang 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 Kontaktpotentialänderungen 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

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

² H. Gutbier u. H. Neuert, Z. Naturforschg. 9a, 335 [1954].

^{2a} H. Neuert u. O. Rosenbaum, Naturwiss. 41, 85 [1954].



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 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.

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.

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 ₂	S ⁻	3,2 u. 5,8	3,9 u. 6,6	mäßig	II
	O ⁻	3,5	4,4	groß	I
SO ₂	SO ⁻	3,9	4,8	groß	I
	S ⁻	3,6	4,5	klein	I
H ₂ S	HS ⁻	2,2	3,1	groß	I
	HSe ⁻	1,8	2,6	groß	II
H ₂ Se	Cl ⁻	1,1	1,7	groß	II
	F ⁻	2,8	3,7	mäßig	II
PH ₃	PH ₂ ⁻	2,8 u. 5,3	3,5 u. 6,4	mäßig	I
	PH ⁻	6,8 u. 8,6	7,8 u. 9,8	mäßig	I
H ₂	P ⁻	6,2	7,2	klein	I
	H ⁻	6,4	7,4	klein	II
S ₂ Cl ₂	Cl ⁻	0,4	1,1	groß	II
	S ⁻	2,6	3,6	klein	I
SOCl ₂	Cl ⁻	0,5 u. 3,5	1,1 u. 4,5	groß	II
	O ⁻	4,2	5,2	mäßig	I
SO ₂	SO ⁻	4,5	5,4	mäßig	I
	S ⁻	1,5	2,5	klein	I
SO ₂ Cl ₂	Cl ⁻	0,6	1,2	groß	II
	S ⁻	3,9	4,9	klein	II
SO ₃	O ⁻	3,9	4,8	klein	I
	SO ⁻	4,1	5,0	klein	I

I = Resonanzefang

II = Ionenpaarbildungsprozess

Tab. 1.

Wegen ihrer günstigen Verwendung als Zusatzgase bei der Füllung der Druckkessel von Druckbandgeneratoren wurde in CO₂ und in CCl₂F₂ erneut nach negativen Ionen gesucht. In CO₂ wurden bei den im Massenspektrometer herrschenden niedrigen Drucken von einigen 10⁻⁴ Torr praktisch keine negativen Ionen beobachtet. Bei CCl₂F₂ wurden entgegen einem früheren Befund³ die kritischen Potentiale für Einfangsresonanzen für Cl⁻ bei 1,1 eV und für F⁻ bei 2,8 eV festgestellt.

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

⁴ H. Neuert, Z. Naturforschg. **8a**, 459 [1953].

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

Bei früheren Untersuchungen⁴ wurde beobachtet, daß in SeH₂ und SH₂ negative Ionen recht häufig gebildet werden. Infolge einer erst später erkannten Unzulänglichkeit der verwendeten Apparatur wurden diese Ionen dabei irrtümlich dem Se⁻ bzw. S⁻ zugeschrieben. Die Wiederholung der Messungen ergab eindeutig, daß es sich aber um HSe⁻ und HS⁻ 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. H₂Se und H₂S verhalten sich also hinsichtlich der Bildung negativer Ionen anders als das Molekül H₂O, bei dem die O⁻-Bildung überwiegt, was durch die hiesigen Messungen bestätigt wird.

Aus den Untersuchungen an CS₂ und SO₂ kann man eine Abschätzung für die EA(S) machen. S⁻ entsteht aus CS₂ z. B. durch Dissoziation in CS + S⁻. Die Bindungsenergie CS + S beträgt 4,4 eV⁵. 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 SO₂ in S⁻ + O₂ (kritisches Potential für Elektroneneinfang 3,6 eV) kann man mit D(SO₂ → S + O₂) = 5,8 eV⁶ 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)⁷. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß der niedrige Wert bei CS₂ dadurch zustande kommt, daß noch kinetische Energien bei dem Dissoziationsvorgang auftreten, während dies für den Fall des S⁻ aus SO₂ wenig wahrscheinlich ist, da der Wert von 2,2 eV schon recht hoch liegt.

⁶ Gmelins Handbuch der Chemie, Band 9B, Schweißverbindungen (1953).

⁷ 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 Jahren¹ die Dissoziationsenergien der Erdalkalioxyde

MgO, CaO, SrO und BaO. Wir² 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^{2,3} bestimmt.

Inzwischen sind die Dissoziationsenergien der Erdalkalioxyde von verschiedenen Gesichtspunkten aus diskutiert worden^{4,5,6}. Wir haben es deshalb für rich-

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

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

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

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

⁵ L. Brewer, Chem. Rev. **52**, 1 [1953].

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