

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
	O <sup>-</sup>	3,5	4,4	groß	I
SO <sub>2</sub>	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	klein	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
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	P <sup>-</sup>	6,2	7,2	klein	I
	H <sup>-</sup>	6,4	7,4	klein	II
SOCl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	0,4	1,1	groß	II
	S <sup>-</sup>	2,6	3,6	klein	I
SO <sub>2</sub> Cl <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
	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	II
	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.



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 digitalized 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.

tig befunden, nach dem verbesserten Verfahren neue Messungen vorzunehmen. So sind  $D_{\text{CaO}}$ ,  $D_{\text{SrO}}$  und  $D_{\text{BaO}}$  in der früher<sup>2</sup> beschriebenen Weise neu bestimmt worden. Die Magnesiumlinie  $\lambda$  2852 konnte nicht gemessen werden, weil der Monochromator mit Glasoptik versehen war.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Als Grundterm sind für CaO und SrO  $^3\Sigma$  und für BaO  $^1\Sigma$  angenommen, da eine kürzlich durchgeführte Experimentaluntersuchung<sup>7</sup> darauf hinweist, daß der für CaO und SrO bekannte niedrigste Singulett-Term nicht den Grundzustand darstellt, was jedoch bei BaO sehr wahrscheinlich ist. Die  $f$ -Werte der Linien sind aus den Arbeiten von Steinhäuser<sup>8</sup> (Ca), Prokofjew<sup>9</sup> (Sr) und Wessel<sup>10</sup> (Ba) entnommen.

Aus den Partialdrucken des Metaldampfes  $p_M$  des Oxydes  $p_{\text{MO}}$  und des atomaren Sauerstoffes  $p_O$  ist die Dissoziationsenergie  $D$  durch folgende Gleichung<sup>2</sup> zu erhalten.

$$\frac{p_M \cdot p_O}{p_{\text{MO}}} = F(T) e^{-D/kT}.$$

Bei den drei Temperaturen (2430, 2330 und 2240 °K) errechnet sich  $p_O$  zu  $5 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $11 \cdot 10^{-4}$  und  $8 \cdot 10^{-4}$  Atm.

Die erhaltenen Werte stimmen gut mit unseren früheren Ergebnissen<sup>1</sup> überein sowie auch mit denen von Drummond und Barrow<sup>4</sup>. Diese Angaben, sowie auch diejenigen aus Brewers Übersicht<sup>5</sup>, sind in die letzten Kolonnen der Tabelle eingesetzt, wobei gleichzeitig einige kleinere Rechen- und Druckfehler in unserer früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> beseitigt worden sind.

Der Fehler in  $D$  ist  $2 \pm 8$  kcal. Wird aber der Grundzustand  $^3\Sigma$  für CaO und SrO durch  $^3H$  ersetzt, vermindern sich die angegebenen Dissoziationsenergien um 3 kcal/Mol.

Oxyd Grundterm	Wellenlänge und $f$ -Wert	Flammen- temp. °K	$\frac{p_M}{p_{\text{MO}}}$	$\frac{D}{\text{kcal}} \frac{\text{Mol}}{\text{Mol}}$	$\frac{D_{\text{Mittel}}}{\text{kcal}} \frac{\text{Mol}}{\text{Mol}}$	$\frac{D}{\text{H-L}}^1$	$\frac{D}{\text{D-B}}^4$	$\frac{D}{\text{Brewer}}^5$
CaO $^3\Sigma$	4226,7 Å $f = 2,31$	2430 2330 2240	$15,6 \cdot 10^{-3}$ $7,3 \cdot 10^{-3}$ $4,2 \cdot 10^{-3}$	111 105 106	108	111	116	103
SrO $^3\Sigma$	4607,3 Å $f = 1,20$	2430 2330 2240	$16,8 \cdot 10^{-3}$ $9,2 \cdot 10^{-3}$ $5,8 \cdot 10^{-3}$	110 105 104	106	109	110	111
BaO $^1\Sigma$	5535,5 Å $f = 2,10$	2430 2330 2240	$5,2 \cdot 10^{-4}$ $2,4 \cdot 10^{-4}$ $1,77 \cdot 10^{-4}$	132 127 124	128	130	129	126 ( $^3\Sigma$ )

<sup>7</sup> A. Lagerqvist u. L. Huldt, Ark. Fys. 8, 527 [1954].

<sup>8</sup> A. Steinhäuser, Z. Phys. 99, 300 [1936].

<sup>9</sup> W. Prokofjew, Z. Phys. 50, 701 [1928].

<sup>10</sup> G. Wessel, Z. Phys. 126, 440 [1949].

## BESPRECHUNGEN

**Astronomie.** Geschichte ihrer Probleme. Von Ernst Zinner. Verlag Karl Alber, Freiburg 1951. XII, 404 S. mit 34 Abb.; Preis geb. DM 23.—.

In der Buchreihe „Orbis Academicus“ soll die Problemgeschichte einer Wissenschaft an Hand von Originaltexten ihrer führenden Forscher für einen weiteren Kreis verständlich dargestellt werden. Dieser Forderung auf dem Gebiet der Astronomie zu genügen, ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Es ist Zinner jedoch dank seiner hervorragenden Kenntnis der astronomischen Literatur gelungen, auf Grund von Originalschriften und kurzen verbindenden Zwischentexten eine anschauliche Übersicht über die Entwicklung der klassischen astronomischen Probleme und ihrer Lösungen bis zum 19. Jahrhundert zu geben. Von einer Darstellung der Beiträge unseres Jahrhunderts wurde abgesehen.

Über die Hälfte des Buches ist der Theorie der Bewegung der Planeten von Platon und Aristoteles über Kepler und Newton bis zu Leverrier und Newcomb gewidmet. Aber auch die Beobachtungen, die auf die physische Beschaffenheit der Sonne, der Planeten, Monde, Kometen und Meteore schließen lassen, kommen ausführlich zu Wort. Der zweite, wesentlich kürzere Teil über das Sternenall geht von Galilei aus, beschäftigt sich mit Sternkarten, dem Bau des Milchstraßensystems und dem Verhalten besonderer Sterne. Im dritten Teil über Weltentstehung werden Auszüge aus den klassischen Arbeiten von Kant und Laplace wiedergegeben. Das Buch hat die Aufgabe, die alten Quellen einem größeren Kreis zugänglich zu machen, mit großer Sachkenntnis gelöst. Der Quellennachweis und eine ausführliche Bibliographie ermöglichen ein tieferes Eindringen.

G. Elwert, Tübingen.