

mit den von Po LEE und WEISSLER¹¹ sowie den im kurzwelligen Gebiet unter 300 Å von AXELROD und GIVENS²¹ durchgeführten Messungen überein.

Aus dem Vergleich der Theorie mit dem experimentellen Ergebnis resultiert die Nickelausbeutekurve (Abb. 2 b). Die Kurve hat zwei, vielleicht sogar drei selektive Maxima. Durch Ausheizen läßt sich das erste Maximum beseitigen¹², so daß zu vermuten ist, daß Oberflächenbelegungen für die erhöhte Ausbeute verantwortlich sind. Die unter Zugrundelegung dieser Nickelausbeutekurve gewonnene Ionisationskurve des Neon wurde schon in Abb. 3 c mit früheren Experimenten und den Ergebnissen der Theorie von SEATON verglichen. Die Messungen zeigen eindeutig, daß die mit der Dipollängenformel gewonnenen Zahlenwerte mit dem experimentellen Befund am besten übereinstimmen. Beide Kurven

erreichen an der gleichen Stelle der Energieskala ihren maximalen Wert. Über den vermessenen Wertebereich stimmen sie innerhalb 10% überein.

Die Übereinstimmung des Argonquerschnittes mit dem von SAMSON gemessenen Wert ist sehr gut. Nach der Theorie von FANO führt die Wechselwirkung eines diskreten autoionisierenden Zustandes mit einem Kontinuum zu asymmetrischen Peaks im Spektrum. Sie können als Maxima, Minima oder auch in gewissen Zwischenformen im Ionisationskontinuum auftreten. Im Einklang mit den Ergebnissen dieser Theorie sinkt der Querschnitt im Argonionisationskontinuum im Bereich der Autoionisation.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die ständige Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln für ihre Durchführung.

²¹ N. N. AXELROD u. M. P. GIVENS, Phys. Rev. **115**, 97 [1959].

Negative Ionen aus Alkalihalogeniden und Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle und Alkalihalogenide

Von H. EBINGHAUS

I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg

(Z. Naturforsch. **19 a**, 727—732 [1964]; eingegangen am 15. Februar 1964)

Die Bildung negativer Ionen aus Alkalihalogeniddämpfen durch Elektronenresonanzeinfang wurde massenspektrometrisch untersucht. Die gefundenen Ionen der Form M^- , X^- , MX^- und M_2X^- ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $X = \text{F, Cl, Br, I}$) konnten an Hand der Energiebilanzen und der Intensitätsverhältnisse der Entstehung aus monomeren und dimeren Molekülen zugeordnet werden. Aus den gemessenen Appearance-Potentialen und den bekannten Dissoziationsenergien wurden für die Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle untere Grenzwerte bestimmt, die bei 0,5 eV liegen, für einige Alkalihalogenide liegen sie bei 1,2 eV. Bei den Werten für die Alkalimetalle handelt es sich vermutlich um die tatsächlichen Elektronenaffinitäten.

Nachdem über die Bildung positiver Ionen durch Elektronenstoß aus Alkalihalogeniden vielfach berichtet worden ist¹⁻⁴, erschien es interessant, ebenfalls die Bildung negativer Ionen aus Alkalihalogenidmolekülen zu untersuchen, zumal sich die Möglichkeit der Bestimmung der Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle bot, für die bisher kaum experimentelle, dagegen zahlreiche theoretische Werte vorliegen. Die Experimente mit positiven Ionen ergaben, daß in Alkalihalogeniddämpfen neben monomeren auch dimere und trimere Moleküle vorhanden

sind, so daß auch negative Ionen aus diesen Polymeren zu erwarten waren. Die Messungen wurden auf die Resonanzeinfänge, d. h. auf Elektronenenergien kleiner als 10 eV, beschränkt.

I. Meßergebnisse

Die Versuche wurden mit einem CH 3-Massenspektrometer und einer modifizierten TO 4-Festkörperionenquelle der Atlas-Werke, Bremen, durchgeführt. Die Alkalihalogenidproben wurden aus einem Graphittiegel in den Ionisierungsraum verdampft, durch Elektronen-

¹ L. FRIEDMANN, J. Chem. Phys. **23**, 477 [1955].

² J. BERKOWITZ u. W. A. CHUPKA, J. Chem. Phys. **29**, 653 [1958].

³ R. C. SCHOONMAKER u. R. F. PORTER, J. Chem. Phys. **30**, 283 [1959].

⁴ T. A. MILNE u. H. M. KLEIN, J. Chem. Phys. **33**, 1628 [1960].



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.

stoß ionisiert, auf ca. 3 kV beschleunigt und nach Massentrennung im 60° -Magnetfeld mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers nachgewiesen. (Nähere Beschreibung der Apparatur siehe KRAUS⁵.)

In meßbaren Intensitäten wurden die negativen Ionen der Gestalt M^- , X^- , MX^- und M_2X^- ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $X = \text{F, Cl, Br, J}$) registriert. Die Abb. 1 und 2 zeigen als Beispiele für die negativen Alkaliionen die Ionenstromkurven aus LiCl und NaCl. Der Ionenstrom ist in willkürlichen Einheiten gegen die Elektronenenergie in eV aufgetragen. Die Li^- -Ionen bilden eine charakteristische Ionenstromkurve, die zwei Intensitätsmaxima aufweist. Die Ionen bei geringerer Elektronenenergie entstehen nach Energie- und Intensitätsbetrachtungen aus monomeren Molekülen nach dem Resonanzeinfangprozeß (siehe auch MASSEY⁶)

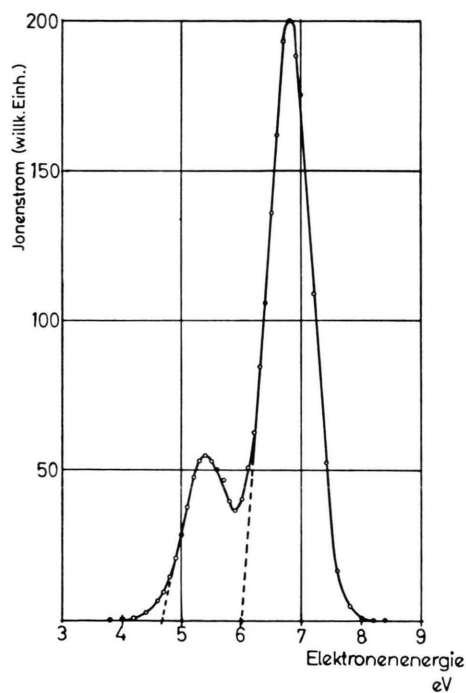
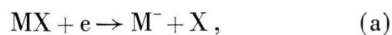
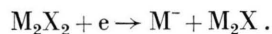


Abb. 1. Li^- -Ionen aus LiCl.



die bei höherer Energie aus dimeren Molekülen:



Die Ionenstromkurven der Lithiumionen der anderen Lithiumverbindungen bilden ebenfalls zwei

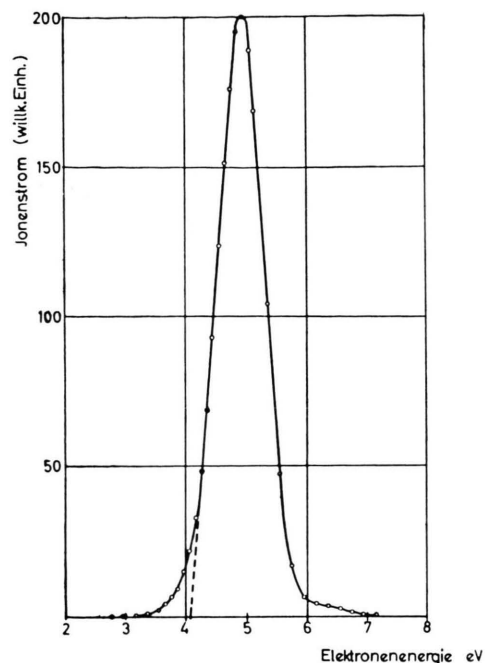


Abb. 2. Na^- -Ionen aus NaCl.

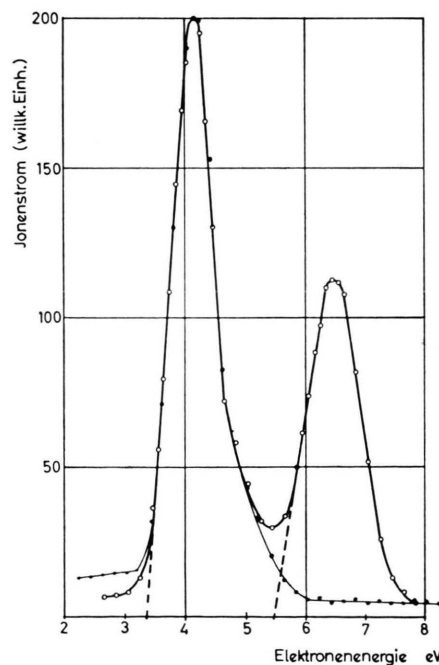


Abb. 3. Cl^- -Ionen aus LiCl. Linie mit Kreisen: Messung mit Probe. Linie mit Punkten: Messung des Untergrundes nach Verdampfen der Probe.

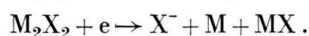
⁵ K. KRAUS, Z. Naturforschg. **16 a**, 1378 [1961].

⁶ H. S. W. MASSEY, Negative Ions, Cambridge University Press, Cambridge 1950.

Maxima, deren Intensitäten etwa von der gleichen Größenordnung sind. Bei den schweren Alkaliionen Na^- , K^- , Rb^- und Cs^- verschwindet das Maximum bei höherer Elektronenenergie in Übereinstimmung mit dem Verschwinden der dimeren Bestandteile in den Alkalihalogeniddämpfen (Abb. 2, siehe auch Tab. 2).

Ein Beispiel für negative Halogenionen aus Alkalihalogeniden zeigt die Abb. 3.

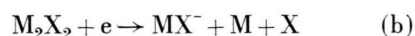
Die Messung wurde einmal während des Verdampfens der Probe durchgeführt, zum anderen nach Probenende. Man erkennt, daß die Ionenstromkurve bei kleinerer Elektronenenergie aus dem Untergrund entsteht. Eine Untersuchung an positiven Ionen zeigte, daß diese Cl^+ -Ionen aus dem Untergrund aus HCl gebildet werden, das zum größten Teil erst während des Verdampfens der Probe in der Quelle gebildet wird. Man erkennt am zeitlichen Verlauf der Ionenstromintensität nach dem vollständigen Verdampfen der Probe, daß der HCl -Untergrund nur sehr langsam abklingt, während die Alkalihalogeniddämpfe sofort an den kälteren Wänden des Ionisierungsraumes sublimieren und keinen meßbaren Dampfdruck mehr liefern. Die Ionen bei höherer Elektronenenergie werden aus dimeren Molekülen gebildet, wie Energiebetrachtungen zeigen. Als Entstehungsprozesse sind die beiden folgenden möglich:



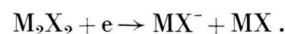
Auch die Intensitätsverhältnisse (siehe Tab. 2) zeigen, daß diese Ionen aus dimeren Molekülen gebildet werden. Die Halogenionen aus monomeren Molekülen entstehen vermutlich wegen der großen Elektronenaffinitäten der Halogene bei so niedrigen Energien, daß sie hier nicht gemessen werden konnten, da mit dieser Ionenquelle aus Fokussierungsgründen Messungen unter 2 eV Elektronenenergie nicht möglich waren. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den Halogenionen der anderen Verbindungen.

Die Kurven der negativen Molekülionen der Form MX^- und M_2X^- bilden bei allen Alkalihalogeniden nur ein Maximum und sind der in Abb. 2 gezeigten Kurve ähnlich. Die Ionen stammen aus dimeren Molekülen, wie Energie- und Intensitätsbetrachtungen zeigen. Aus monomeren Molekülen würden sie nur durch Sekundärreaktionen gebildet werden können, aber das für Sekundärreaktionen charakteristische quadratische Ansteigen der Ionenstromintensität mit dem Dampfdruck wurde in keinem der darauf untersuchten Fälle beobachtet. Die MX^- -Ionen

werden höchstwahrscheinlich nach dem Prozeß

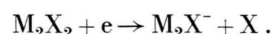


gebildet. Hieraus lassen sich untere Grenzen für die Elektronenaffinitäten berechnen, die bei den verschiedenen Alkalihalogeniden zu etwa gleichen Werten der erwarteten Größe führen (siehe Tab. 5), während der Entstehungsprozeß



zu kinetischen Energien der Bruchstücke von über 4–6 eV führen würde, was unwahrscheinlich ist.

Der Bildungsvorgang der M_2X^- -Ionen aus dem Dimeren ist eindeutig:



Die Intensitätsverhältnisse der negativen Ionen in den Resonanzeinfangmaxima sind in Tab. 1 aufgeführt. Lagen, wie in den meisten Fällen, Isotopenverteilungen vor, so wurden jeweils die häufigsten

MX	$I(\text{M})_{\text{II}}$	$I(\text{X})_{\text{I}}$	$I(\text{X})_{\text{II}}$	$I(\text{MX}^-)$	$I(\text{M}_2\text{X}^-)$
LiF	1,11	0,530	0,011	0,87	1,43
LiCl	4,05	5,4	1,53	13,7	4,65
LiBr	1,24		2,36	9,9	4,2
LiI	0,63		4,0	8,5	2,4
NaF	0,071	0,063	0,031	0,15	0,35
NaCl			0,32	0,60	0,35
NaBr			0,67	0,45	0,20
NaJ			0,086	0,39	0,067
KF		0,026	0,009	0,016	0,13
KCl			0,068	0,029	0,072
KBr			0,006	0,040	0,064
KJ			0,008	0,035	0,038
RbCl			0,011	0,028	0,073
RbBr			0,011	0,040	0,080
RbJ			0,011	0,038	0,090

Tab. 1. Intensitätsverhältnisse negativer Ionen aus Alkalihalogeniden bezogen auf $I(\text{M})_{\text{I}}=1$ und korrigiert um das Isotopenverhältnis.

Isotopenmassen untersucht und die Intensitäten um den Isotopenfaktor korrigiert. Es erwies sich als sinnvoll, die Intensitäten der Alkaliionen des ersten Maximums als Einheit zu wählen, da nur diese aus monomeren Molekülen stammen, und die der anderen Ionen, die aus dimeren Molekülen entstehen, darauf zu beziehen. Somit geben die aufgeführten Intensitätsverhältnisse den Anteil der dimeren Bestandteile größenordnungsmäßig wieder. Quantitative Angaben können nicht gemacht werden, da die relativen Wirkungsquerschnitte und die Diskriminierung des Sekundärelektronenvervielfachers nicht be-

kannt sind. Man sieht aber, daß die Lithiumhalogenide bevorzugt Dimere bilden. Dieser Hang zur Dimerisation wird mit wachsendem Atomgewicht des Alkaliions kleiner und verschwindet bei den Caesiumhalogeniden, wo keine negativen Ionen aus dimeren Molekülen mehr in meßbaren Intensitäten registriert werden konnten. Der Einfluß der Art der Halogenionen auf die Dimerisation ist nicht so ausgeprägt. Die gleichen Ergebnisse wurden bereits von BERKOWITZ und CHUPKA² bei den Untersuchungen der positiven Ionen gefunden.

Die Tab. 2 zeigt die Appearance-Potentiale der negativen Ionen aus Alkalihalogeniden. Als Appearance-Potential (AP) bezeichnet man die Schwell-

MX	AP(M ⁻)		AP(X ⁻)		AP (MX ⁻)	AP (M ₂ X ⁻)
LiF	5,71	7,66	3,55	6,5	7,65	6,70
LiCl	4,63	6,10	3,36	5,60	6,08	5,41
LiBr	4,09	5,35	4,85		5,25	4,80
LiJ	3,27	4,55	3,95		4,30	4,08
NaF	4,66	6,30	2,55	5,25	6,30	5,85
NaCl	4,04		2,90		5,08	4,76
NaBr	3,36		3,75		4,38	4,08
NaJ	2,84		3,25		3,54	3,26
KF	4,78		2,40	5,60	6,20	5,73
KCl	3,93		2,60	4,50	5,02	4,68
KBr	3,36		3,80		4,36	4,00
KJ	2,85		3,20		3,63	3,36
RbCl	4,00				4,90	4,55
RbBr	3,44		3,85		4,44	4,05
RbJ	2,90		3,30		3,65	3,42
CsF	5,10					
CsCl	4,20					
CsBr	3,55					
CsJ	3,01					

Tab. 2. Appearance-Potentiale negativer Ionen aus Alkalihalogeniden. Fehler: $\pm 0,2$; alle Daten in eV.

lenenergie, die für eine bestimmte Reaktion notwendig ist. Hier wurden diese Energien durch lineare Extrapolation des geradlinigen Anstiegs der Ionenstromkurven bestimmt und mit den bekannten Appearance-Potentiale der Ionen

$$\begin{aligned} \text{S}^- \text{ aus CS}_2: & \quad AP = (3,04 \pm 0,1) \text{ eV}, \\ \text{CS}^- \text{ aus CS}_2: & \quad AP = (5,5 \pm 0,1) \text{ eV}, \\ \text{O}^- \text{ aus SO}_2: & \quad AP = (4,21 \pm 0,1) \text{ eV}, \\ \text{O}^- \text{ aus CO}: & \quad AP = (9,55 \pm 0,05) \text{ eV} \\ & \quad (\text{s. Kraus } ^5) \end{aligned}$$

geeicht.

Die Streuungen der einzelnen Messungen lagen bei 0,1 eV. Mit Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Eichpotentiale lagen die Gesamtfehler der Appearance-Potentiale unter 0,2 eV.

II. Berechnung der Elektronenaffinitäten

Für den Prozeß (a), nach dem die negativen Alkaliionen aus monomeren Alkalihalogenidmolekülen gebildet werden, ergibt sich folgende Energiebilanz:

$$AP(\text{M}^-) = D(\text{M} - \text{X}) - EA(\text{M}) + E_{\text{Kin}} + E_{\text{Anreg}}.$$

Dabei ist D die Dissoziationsenergie, EA die Elektronenaffinität des Alkalimetalls, E_{Kin} und E_{Anreg} die eventuell auftretenden kinetischen Energien und Anregungsenergien der Dissoziationsbruchstücke.

Hieraus lassen sich die Elektronenaffinitäten berechnen, wenn die Dissoziationsenergien und Appearance-Potentiale bekannt sind, und wenn Aussagen über die kinetischen Energien und Anregungsenergien gemacht werden können.

Die Dissoziationsenergien sind zum Teil gegeben (siehe unter I und II in Tab. 3); sonst können sie aus den Bildungsenthalpien berechnet werden (III). Waren mehrere Werte bekannt, so wurden gewichtete Mittelwerte \bar{D} gebildet, deren Fehler nach den von COTTELL gegebenen Fehlergrenzen und den Abweichungen der Einzelwerte etwa 0,1–0,2 eV betragen. Die bei diesen Reaktionen auftretenden kinetischen Energien sind nicht bekannt. Die Annahme, daß sie vermutlich verschwinden, wird durch folgende Überlegung gestützt:

Trägt man die Bindungsenergie der MX-Moleküle gegen den Atomabstand auf, so erhält man die bekannten Potentialkurven mit einem ausgeprägten Energieminimum beim Gleichgewichtsabstand. Da stabile MX⁻-Ionen gefunden worden sind, aus deren Appearance-Potentiale die Elektronenaffinitäten der MX-Moleküle zu größer als 1,2 eV berechnet werden (siehe Tab. 5), muß das Energietal bei den MX⁻-Potentialkurven tiefer liegen als bei den MX-Kurven. Da überdies die theoretischen Überlegungen verhältnismäßig kleine Werte für die Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle, etwa 0,5 eV vorhersagen, kann man annehmen, daß die Potentialkurven der MX-Moleküle und der MX⁻-Ionen nicht sehr voneinander abweichen. In diesem Fall ist es plausibel, daß bei einem Übergang von der einen Kurve zur anderen nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip bei Erreichen des Appearance-Potentials negative Alkaliionen ohne kinetische Energie gebildet werden (siehe auch Massey⁶, Seite 47).

Anregungsenergien durch Rotationen und Schwingungen können hier nicht auftreten, da es sich um atomare Bruchstücke handelt. Die eventuell mög-

MX	Dissoziationsenergien			<i>D</i>	<i>AP</i> (M ⁻)	<i>D-AP</i>	<i>EA</i>
	I	II	III				
LiF	5,95 ± 0,5	≤ 6,6	6,23	6,2	5,71	0,49	für Li 0,4 ± 0,2
LiCl	5,0 ± 0,3	5,1	5,17	5,10	4,63	0,47	
LiBr	4,35 ± 0,3	4,53	4,54	4,50	4,09	0,41	
LiJ	3,5 ± 0,2	3,6	3,40	3,50	3,27	0,23	
NaF			5,04	5,04	4,66	0,38	für Na 0,3 ± 0,2
NaCl	4,24 ± 0,05		4,26	4,25	4,04	0,21	
NaBr	3,80 ± 0,1		3,86	3,83	3,36	0,47	
NaJ	3,07 ± 0,1		3,14	3,11	2,84	0,27	
KF	5,1		5,27	5,20	4,78	0,42	für K 0,5 ± 0,2
KCl	4,40		4,43	4,42	3,93	0,49	
KBr	4,0		4,04	4,03	3,36	0,67	
KJ	3,3		3,39	3,35	2,85	0,50	
RbCl			4,62	4,62	4,00	0,62	für Rb 0,6 ± 0,2
RbBr			4,11	4,11	3,44	0,67	
RbJ			3,51	3,51	2,90	0,61	
CsCl			4,68	4,68	4,20	0,48	für Cs 0,6 ± 0,2
CsBr			4,23	4,23	3,55	0,68	
CsJ			3,58	3,58	3,01	0,57	

Tab. 3. Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle. Alle Daten in eV.

I T. L. COTTRELL, The Strengths of Chemical Bonds, Chapman and Hall, London 1958.

II G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand, London 1950.

III Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. Stand. Circ. 500 [1952].

lichen Elektronenanregungen sind sehr groß, besonders bei den Halogenen, wo z. B. beim Fluor der erste Anregungszustand bei etwa 10 eV liegt⁷. Die niedrigsten Anregungsniveaus bei den Termschemata der zu den negativen Alkaliionen isoelektronischen Erdalkalimetalle liegen bei ca. 2 eV. Damit sind die Elektronenanregungen so groß, daß sie ausgeschlossen werden können, da sonst die Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle im Widerspruch zu theoretischen Vorhersagen sehr große Werte annehmen müßten. Die Tab. 3 zeigt die mit der Annahme, daß die kinetischen und Anregungsenergien Null sind, aus den Appearance-Potentialen und Dissoziationsenergien berechneten Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle. In der vorletzten Spalte sind die jeweils vier bzw. drei unabhängig voneinander aus den verschiedenen Halogenverbindungen gewonnenen Werte aufgeführt, deren Mittelwerte in der letzten Spalte gegeben sind. Die Fehler der Elektronenaffinitäten lassen sich aus den Fehlern der Dissoziationsenergien und Appearance-Potentiale und nach dem Fehler-

fortpflanzungsgesetz bei Mittelwertbildung zu kleiner als 0,2 eV berechnen. Wenn die oben gemachte Annahme über die verschwindende kinetische Energie

Au- tor	Me- thode	<i>EA</i> (Li)	<i>EA</i> (Na)	<i>EA</i> (K)	<i>EA</i> (Rb)	<i>EA</i> (Cs)
9	II	0,34	0,08			
10	I	0,54				
11	II	0,47	0,0			
12	II	0,7	1,1			
12	II	0,38	-0,08			
13	II		1,2	0,7		
14	II	0,74				
15	I		0,84	0,82		
16	II	0,392	> 0,3			
17	I	0,431	0,531	0,490	0,429	0,424
18	I	0,462				
19	II	0,5	0,7			
20	II	0,48				
hier	exp.	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,2

Tab. 4. Vergleich der theoretischen Werte der Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle mit den experimentellen. Alle Daten in eV.

I Quantenmechanische Berechnung;

II Extrapolation der Ionisierungspotentiale nach isoelektronischen Serien.

⁷ H. G. KUHN, Atomic Spectra, Verlag Longmans, London 1962.⁸ R. C. MILLER u. P. KUSCH, J. Chem. Phys. **25**, 860 [1956].⁹ G. GLOCKLER, Phys. Rev. **46**, 111 [1934].¹⁰ T. Y. WU, Phil. Mag. **22**, 837 [1936].¹¹ D. R. BATES, Proc. Roy. Irish Acad. **51**, 151 [1947].¹² H. O. PRITCHARD, Chem. Rev. **52**, 529 [1953].¹³ R. M. THALER, Phys. Rev. **83**, 131 [1951].¹⁴ B. L. MOISEWITSCH, Proc. Phys. Soc., Lond. A **67**, 25 [1954].¹⁵ R. GASPARD u. B. MOLNAR, Acta Phys. Hungar. **5**, 75 [1955].¹⁶ S. GELTMANN, J. Chem. Phys. **25**, 782 [1956].¹⁷ L. SZASZ, Acta Phys. Hungar. **6**, 307 [1956].¹⁸ A. JUCYS u. T. STROCKYTE, Liet. TSR Mokslu Acad. B **1**, 17 [1958].¹⁹ G. GLOCKLER, J. Chem. Phys. **32**, 708 [1960].²⁰ E. HOLOEN, J. Chem. Phys. **33**, 309 [1960].

nicht gilt, handelt es sich bei den hier bestimmten Werten für die Elektronenaffinitäten nur um untere Grenzwerte.

Die Tab. 4 gibt die theoretischen Werte, die durch quantenmechanische Rechnung (I) und die verschiedenen Extrapolationsmethoden nach isoelektronischen Serien (II) bestimmt worden sind, im Vergleich mit den hier gefundenen experimentellen Werten wieder. Man sieht die gute Übereinstimmung besonders beim Lithium, dessen häufig berechnete Elektronenaffinität von 0,4–0,5 eV als verlässlich betrachtet werden kann. Die Elektronenaffinitäten der Alkalihalogenidmoleküle konnten nur für die Verbindungen berechnet werden, deren Dimerisationsenergien bekannt waren. Diese sind durch molekularstrahlkinetische⁸ und massenspektrometrische Untersuchungen an positiven Ionen^{1, 3, 4} bestimmt worden. Die Elektronenaffinitäten wurden nach der zum Entstehungsprozeß (b) gehörenden Energiebilanz:

$$AP(MX^-) = D(MX - MX) + D(M - X) - EA(MX) + E_{Kin} + E_{Anreg}$$

aus Dimerisationsenergien, Dissoziationsenergien und Appearance-Potentialen berechnet und sind in Tab. 5

aufgeführt. Da über die kinetischen Energien und Anregungsenergien nichts gesagt werden kann, sind die Werte nur als untere Grenzen zu betrachten.

MX	$D(M-X)$	$D(MX-MX)$	$AP(MX^-)$	$EA(MX)$
LiF	6,2	2,8	7,65	$\geq 1,35$
LiCl	5,10	2,26	6,08	$\geq 1,28$
LiJ	3,50	1,92	4,30	$\geq 1,12$
NaF	5,04	2,61	6,30	$\geq 1,35$
NaCl	4,25	2,02	5,08	$\geq 1,19$
KF	5,20	2,26	6,20	$\geq 1,26$
KCl	4,42	1,87	5,02	$\geq 1,27$
RbCl	4,62	1,82	4,90	$\geq 1,54$

Tab. 5. Elektronenaffinitäten der Alkalihalogenidmoleküle. Alle Daten in eV.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. NEUERT für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, welches er ihr zuteil werden ließ, danken. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung sei für die Beschaffung von Geräten gedankt.

Negative Ionen durch Elektronenresonanzeinfang in PH_3 , AsH_3 und SiH_4

Von H. EBINGHAUS, K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING und H. NEUERT

I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg

(Z. Naturforschg. **19 a**, 732–736 [1964]; eingegangen am 12. März 1964)

Es wurde die Entstehung stabiler negativer Ionen durch Elektronenresonanzeinfangprozesse in den Gasen PH_3 , AsH_3 und SiH_4 mit einem Massenspektrometer untersucht. Bei Zusatz von CS_2 und SO_2 in der Ionenquelle wurden Ladungsübertragungsprozesse mit der Bildung von CS_2^- - und SO_2^- -Ionen beobachtet.

In Fortführung früherer hiesiger Untersuchungen über die Bildung stabiler negativer Ionen in Gasen durch Elektronenresonanzeinfangprozesse wurden mit einer schon beschriebenen Apparatur¹ die Vorgänge in PH_3 , AsH_3 und SiH_4 untersucht. Während über negative Ionen aus AsH_3 und SiH_4 unseres Wissens keine Untersuchungen vorliegen, ist PH_3 früher schon im hiesigen Institut mit einem älteren Massenspektrometer geringerer Leistungsfähigkeit von ROSENBAUM² untersucht worden.

1. PH_3 . Die früheren Resultate von ROSENBAUM konnten im großen und ganzen bestätigt werden. Es wurden PH_2^- , PH^- und P^- , sowie H^- -Ionen gefunden, wie aus Abb. 1 und Abb. 2 hervorgeht. Die Abb. 1 zeigt auch die relativen Intensitäten der drei erstgenannten Ionensorten. Die Appearance-Potentiale wurden für diese mit einem RPD-Verfahren nach Fox³ (siehe hierzu bei KRAUS¹) ermittelt. Das Appearance-Potential der H^- -Ionen konnte nur konventionell bestimmt werden, auch steht die in Abb. 2

¹ K. KRAUS, Z. Naturforschg. **16 a**, 1378 [1961].

² O. ROSENBAUM u. H. NEUERT, Z. Naturforschg. **9 a**, 990 [1954].

³ R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS JR., Phys. Rev. **84**, 859 [1951].