

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu danken.

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart.

G. BREITLING und R. GLOCKER.

Eingegangen am 8. November 1954.

¹⁾ BREITLING, G., u. R. GLOCKER: Naturwiss. **38**, 84, 400 (1952). — Z. Naturforsch. **8a**, 629 (1953). — BREITLING, G.: Z. angew. Physik **4**, 402 (1952).

²⁾ BREITLING, G., u. R. GLOCKER: Naturwiss. **41**, 471 (1954).

³⁾ Voraussetzung ist, daß das Verhältnis der Massenbremsvermögen praktisch gleich dem der Compton-Absorptionskoeffizienten pro Masseneinheit ist.

⁴⁾ Auch an dieser Stelle möchten wir Herrn Professor Dr. J. BECKER für die Erlaubnis zur Benützung der Elektronenschleuder des CZERNY-Krankenhauses in Heidelberg und Herrn Dipl.-Phys. C. B. VON DER DECKEN für die Mithilfe bei den Messungen herzlich danken.

⁵⁾ BETHE, H.: Handbuch der Physik, Bd. 24, I, S. 515. Berlin: Springer 1933.

⁶⁾ GLOCKER, R.: Z. Physik **136**, 352 (1953).

Zum RAMAN-Spektrum des festen und flüssigen H_2O_2 .

Durch zahlreiche Untersuchungen¹⁻¹⁰⁾ ist die Struktur des H_2O_2 zumindest bei Temperaturen oberhalb $-110^\circ C$ festgestellt. Es besteht aus zwei durch die Peroxydbindung zusammengehaltenen O—H-Gruppen, die miteinander einen Azimutwinkel von ungefähr 90° bilden. Von den im RAMAN-Spektrum des flüssigen und im UR-Spektrum des gasförmigen, flüssigen und festen H_2O_2 auftretenden Grundsicherungen konnten die O—O-Valenzschwingung ν_3 ($\sim 880\text{ cm}^{-1}$), die symmetrischen und asymmetrischen OH-Valenzschwingungen ν_4 und ν_5 ($\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ bis 3200 cm^{-1} je nach Assoziationsgrad) und die symmetrischen und asymmetrischen O—H-Deformationsschwingungen ν_2 und ν_6 ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) sicher zugeordnet werden. Unsicher ist die Zuordnung einer im UR von GIGUÈRE⁶⁾,⁹⁾ und von TAYLOR⁷⁾ gefundenen Bande bei etwa 650 cm^{-1} , die als Torsionsschwingung ν_4 gedeutet wurde. Da diese Schwingung symmetrisch ist, müßte sie im RAMAN-Effekt an sich stärker auftreten als in UR-Absorption. Sie fehlt aber sowohl in den von SIMON und FEHÉR²⁾,⁴⁾ aufgenommenen RAMAN-Spektren des flüssigen H_2O_2 als auch in unseren Spektren der festen und flüssigen Substanz, die in Tabelle 1 wiedergegeben sind.

Tabelle 1. Frequenzen in cm^{-1} .

| H_2O_2 fest ($-20^\circ C$) | | H_2O_2 flüssig ($+5^\circ C$) | |
|---------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| 228 (2) | 882 (8) | 228 (1) | 877 (12) |
| 1400—1730 (0 Bd.) | | 1406 (2b) | |
| max. 1417 (1b) | | | |
| 3198 (2) | 3333 (0) | 3395 (3b) | |

Wir finden, vor allem im festen Zustand, eine bisher in der Literatur nicht beschriebene Frequenz bei 228 cm^{-1} , die auch im flüssigen Zustand und auch in unseren früher aufgenommenen Spektren²⁾ vorhanden ist. Nach unserer Ansicht handelt es sich bei dieser Frequenz höchstwahrscheinlich um die Torsionsschwingung ν_4 . Allerdings ist zu bemerken, daß GROSS und WALJKOW¹¹⁾ im leichten und schweren Eis schwache Frequenzen zwischen 200 und 300 cm^{-1} beobachteten, die sie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Sauerstoffatomen zuordnen. Wenn diese Zuordnung richtig ist, so könnte man in Analogie auch beim Wasserstoffsperoxyd (besonders im festen Zustand) an eine Wasserstoffbrückenbindung der beiden Sauerstoffatome als Ursprung für die Frequenz 228 cm^{-1} denken. Damit würde auch in Einklang stehen, daß aus dem durch das Röntgenspektrum⁸⁾ gefundenen O—O-Abstand von $2,78\text{ \AA}$ entlang der Wasserstoffbrücke sich mit Hilfe der BADGERSCHEN Regel diese Wasserstoffbrückenfrequenz zu 206 cm^{-1} berechnet.

Gegen eine solche Deutung als Wasserstoffbrückenschwingung spricht unseres Erachtens aber die Tatsache, daß die Frequenz $\sim 230\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum auch des flüssigen Hydroperoxyds verhältnismäßig scharf auftritt. Ordnet man die Linie bei 228 cm^{-1} der Torsionsschwingung ν_4 zu, so erhält man für die Höhe der die freie Drehbarkeit verhindernden Potentialschwelle einen Wert von $325\text{ cm}^{-1} = 0,9_3\text{ kcal/Mol}$. MASSEY und BIANCO¹⁰⁾ errechnen aus dem Mikrowellenspektrum einen Wert von $113\text{ cm}^{-1} = 0,3_2\text{ kcal/Mol}$, während sich aus der UR-Bande bei $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ eine Potentialschwelle von $2640\text{ cm}^{-1} = 7,5_1\text{ kcal/Mol}$ ergibt. (Die Rotationskonstante A

ist dabei für alle Rechnungen mit $9,96\text{ cm}^{-1} 10^3$) eingesetzt worden.) Wie die Tabelle 1 weiterhin zeigt, erleidet die O—H-Valenzbande 3395 cm^{-1} im RAMAN-Spektrum des festen Hydroperoxyds eine Aufspaltung nach 3198 cm^{-1} und 3333 cm^{-1} . Sie dürfte auf verschiedene Assoziationsgrade zurückzuführen sein. Diese Aufspaltung ist auch von TAYLOR¹²⁾ beobachtet worden.

Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

A. SIMON und H. KRIEGSMANN.

Eingegangen am 8. November 1954.

¹⁾ PENNEY, W. G., u. L. B. B. M. SUTHERLAND: Trans. Far. Soc. **30**, 898 (1934). — J. Chem. Physics **2**, 492 (1934).

²⁾ SIMON, A., u. F. FEHÉR: Z. Elektrochem. **41**, 290 (1935).

³⁾ BAILEY, C. R., u. R. R. GORDON: Trans. Far. Soc. **34**, 1133 (1938).

⁴⁾ FEHÉR, F.: Ber. dtsch. Chem. Ges. **72**, 1778 (1939).

⁵⁾ ZUMWALDT, L. R., u. P. A. GIGUÈRE: J. Chem. Physics **9**, 458 (1941).

⁶⁾ GIGUÈRE, P. A.: J. Chem. Physics **18**, 88 (1950).

⁷⁾ TAYLOR, R. C.: J. Chem. Physics **18**, 889 (1950).

⁸⁾ ABRAHAMS, S. C.: R. A. L. COLLIN u. W. N. LIPSCOMB: Acta crystallogr. **4**, 15 (1951).

⁹⁾ GIGUÈRE, P. A., u. O. BAIN: J. Physic. Chem. **56**, 340 (1952).

¹⁰⁾ MASSEY, J. T., u. D. R. BIANCO: J. Chem. Physics **22**, 442 (1954).

¹¹⁾ GROSS, E., u. W. J. WALJKOW: Ber. Akad. Wiss. USSR. **74**, 453 (1950); **81**, 761 (1951).

¹²⁾ TAYLOR, R. C.: Briefliche Mitteilung.

Über die Zählung von Einzelteilchen bei massenspektroskopischen Untersuchungen.

Bei dem Versuch, die positiven Ionen, die in dem starken elektrischen Feld einer positiv aufgeladenen feinen Wolframspitze entstehen¹⁾, massenspektroskopisch zu analysieren, haben wir einen einfachen Weg zu einer beträchtlichen Steigerung der Nachweisempfindlichkeit schneller Ionen gefunden, der auch bei anderen massenspektroskopischen Problemen und bei der technischen Anwendung der Massenspektroskopie beschritten werden kann.

Zum Nachweis und zur Intensitätsmessung der Ionen verschiedener Masse hat man sich in der Massenspektroskopie bisher fast ausschließlich der photographischen Platte und des Elektrometers bzw. der Elektrometerröhre mit angeschlossener Röhrenverstärkung bedient. Zwar liegen schon einige Versuche vor²⁾, die Nachweisempfindlichkeit durch Verwendung von Sekundäremissionsvervielfachern zu steigern; diese Versuche sind aber wegen der Notwendigkeit, die aktivierten Platten des Multipliers dem nicht extrem hohen Vakuum des Massenspektroskops auszusetzen, wenig erfolgversprechend. Dagegen ist bekanntlich der Spitzenzähler bzw. das Zählrohr schon vor längerer Zeit von CHR. GERTHSEN³⁾ und seinen Mitarbeitern erfolgreich zur Zählung der einzelnen Ionen einer Wasserstoffkanalstrahlentladung benutzt worden. Bei diesen Versuchen war der empfindliche Bereich des Zählers, in dem ja mindestens ein Gasdruck von einigen cm Hg herrschen muß, von dem Vakuum der Entladungsröhre durch ein sehr dünnes Kollodiumhäutchen luftdicht abgeschlossen; durch ein Kollodiumhäutchen können nämlich Wasserstoffionen von genügend großer Energie hindurchdringen und den Zähler zum Ansprechen bringen. Daß eine solche direkte Zählung der Einzelteilchen bisher in der Massenspektroskopie noch keine Anwendung gefunden hat, liegt daran, daß das zur Trennung von Vakuum und Zählraum verwendete Kollodiumhäutchen für schwerere Ionen nicht genügend durchlässig ist. Um auch schwerere Ionen den Eintritt in den Zähler zu ermöglichen und somit ihre Einzelzählung zu ermöglichen, haben wir deshalb auf das trennende Kollodiumhäutchen ganz verzichtet und den Zählraum vom Vakuum nur durch zwei im Abstand von 1 mm hintereinanderliegende Lochblenden von $0,1$ bzw. $0,2\text{ mm}$ Durchmesser getrennt. Bei einem Arbeitsdruck von 50 bis 60 Torr im Zähler läßt sich dann mit Hilfe einer mittelgroßen rotierenden Ölluftpumpe in dem Raum zwischen den beiden Blenden leicht ein Druck aufrechterhalten, der ungefähr demjenigen in einer Kanalstrahlröhre entspricht. Infolgedessen ist auch die Druckzunahme im Massenspektrometer, die von der Gasströmung aus dem Zwischenraum durch die vakuumseitige Blende verursacht wird, nicht so groß, daß sie eine störende Rolle spielt, sondern nur von der gleichen Größenordnung wie der Gasdruck, der ohnehin schon im Massenspektrometer herrscht; bei unseren Versuchen, bei denen das Massenspektrometer nur mit einer gewöhnlichen