

2. The Potential Energy Barrier

The validity of the potential barrier used in our calculations² has also been questioned¹ on the grounds that for the proton jump distance taken (0.35 Å, corresponding to an O—O distance of 2.45 Å), the considerations of HUGGINS⁸ would indicate, in fact, no potential barrier for proton transfer between adjacent oxygen atoms. This conclusion seems to be unjustified since it appears that HUGGINS' treatment applies only to proton transfer between two oxygen atoms in the hypothetical case of OH...O and not, as we have considered², to proton transfer from an H₃O⁺ ion to an adjacent water molecule. The potential barrier for the latter process is different from that for the case examined by HUGGINS since the interaction energies and the force constants relevant to the two cases are different, the bond energy between H⁺ and H₂O in H₃O⁺ being 180 kcal mole⁻¹ and that in OH being 100 kcal mole⁻¹. The relevance of the work of HUGGINS is also rendered doubtful for the following reasons: in KH₂PO₄ the

O—O distance is 2.55 Å, i. e. below the critical distance of 2.65 Å for which the calculations of HUGGINS indicate no potential barrier for H transfer; however, the residual entropy of KH₂PO₄ indicates⁹ that the H atom is asymmetric in the bond, as in ice, so that there must be two potential energy minima for H in the hydrogen bond and not one. The potential barrier used in our calculations is hence not invalidated by HUGGINS' calculations.

3. The Probability of Proton Tunneling

Following our initial calculations² using a classical energy distribution of states for the OH bond, we have examined the effect of making a quantum summation¹⁰ as discussed by EIGEN and DE MAEYER¹. The proton tunneling probability is found to be even greater than that calculated semi-classically so that our conclusions² regarding the rate-determining step in proton mobility in aqueous acids are unchanged.

⁸ M. L. HUGGINS, J. Phys. Chem. **40**, 723 [1936].
⁹ A. F. WELLS, Structural Inorganic Chem. 2nd Edition, p. 190 (Oxford).

¹⁰ B. E. CONWAY, Preprint No. 7. Symposium on Charge Transfer Processes, Chem. Inst. Canada, August 1958; see also Can. J. Chem. **37**, 178 [1959].

Stigmatisch abbildende bildfehlerfreie Massenspektrometer

Von H. LIEBL und H. EWALD

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. **14 a**, 842—843 [1959]; eingegangen am 1. Juli 1959)

Vor kurzem¹ veröffentlichten wir gut realisierbare Fälle von stigmatisch abbildenden Massenspektrographen mit Doppelfokussierung 2. Ordnung an einer Stelle der geraden Bildkurve, bei welchen Toroidkondensatoren und homogene Magnetfelder verwendet werden. Bei diesen Apparaten verlaufen Ionen gleicher Energie zwischen beiden Feldern radial parallel. Inzwischen haben wir auch Fälle solcher stigmatisch abbildender Apparate berechnet, die ein radiales Zwischenbild der Richtungsfokussierung zwischen den Feldern haben und hauptsächlich als Massenspektrometer Verwendung finden können. Von HINTENBERGER und KÖNIG² wurden entsprechende Apparate mit ebener Abbildung mittels Zylinder-

kondensatoren und homogenen Magnetfeldern in großer Zahl berechnet.

Zu den im Falle ebener Abbildung zu erfüllenden fünf Bedingungsgleichungen² kommen im Fall stigmatischer Abbildung nach zwei hinzu, nämlich die axiale Abbildungsgleichung³ und die Bedingung für das Verschwinden des radialen Bildfehlers axialer Herkunft

$$S_{1a} L_{33} + S_{1b} T_{33} + \frac{1}{2} S_{2a} P^2 = 0. \tag{1}$$

Wegen der Bedeutung des Faktors P siehe Anm. 4. Er lautet allgemein

$$P = Q_3 - \left(\frac{a_e}{a_m} P_3 + \frac{d}{a_m} Q_3 \right) \tan \varepsilon'. \tag{2}$$

(Wegen Q_3 und P_3 siehe Anm. 5.) Gl. (1) ist unabhängig von den anderen Bedingungsgleichungen erfüllbar durch zylindrische Krümmung einer der Stirnflächen des Toroidkondensators (Krümmungsradius q' bzw. q'')^{3, 6}.

Als weitere Bedingung wurde noch gleiche Neigung der Richtungs- und Energiefokussierungskurven am

	Φ_e	\varkappa^2	R'_e	$\frac{l'_e}{a_e}$	$\frac{l''_e}{a_e}$	$\frac{q''}{a_e}$	$\frac{a_e}{a_m}$	$\frac{d}{a_m}$	$\frac{k'}{a_m}$	$\frac{k''}{a_m}$	$\frac{l''_m}{a_m}$	$\frac{r_{R,E}}{a_m}$
<i>a</i>	80,35°	1,255	1	0,75	1,06	5,70	1,20	4,45	1,235	−0,315	0,315	0,929
<i>b</i>	90°	1,514	8,455	2,155	0	5,80	1,491	1,664	1,478	−0,601	0,601	1,132

Tab. 1.

¹ H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **14 a**, 199 [1959].
² H. HINTENBERGER u. L. A. KÖNIG, Z. Naturforschg. **12 a**, 773 [1957].

³ H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **12 a**, 541 [1957].
⁴ H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **12 a**, 538 [1957].
⁵ H. EWALD u. H. LIEBL, Z. Naturforschg. **12 a**, 28 [1957].
⁶ H. EWALD, Z. Naturforschg. **14 a**, 680 [1959].



