

Brèves communications - Kurze Mitteilungen
Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Über die Beeinflussung des Dunkelstromes
bei RCA-Photomultipliern

Für die Anwendung von Photomultipliern in der Raman-spektroskopie ist es wesentlich, dass der Dunkelstrom von Multipliern wegen der geringen Lichtleistung der Raman-Linien sehr klein ist. Angeregt durch die Arbeiten von NÁRAY¹ und VALENCÉ² wurde versucht,

den Dunkelstrom selbst zu beeinflussen. Als Schirm wurde Aquadag direkt auf die Glasumhüllung des Photomultipliers gebracht, sowie in einer zweiten Versuchsreihe die Röhre mit einer Aluminiumfolie umgeben. Beide Schirmarten waren in ihrer Wirkung gleichwertig. Die Wirkung des Hüllenpotentials auf den Dunkelstrom war bei den meisten untersuchten Photomultipliern im Sinne einer Verschlechterung. In der

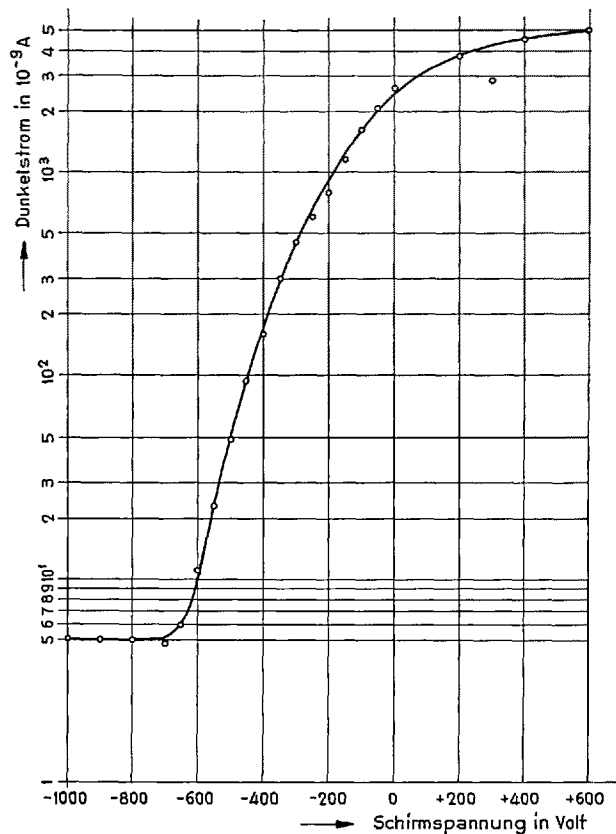


Abb. 1. Dunkelstrom eines IP21 Photomultipliers in Funktion der äusseren Schirmspannung. J_D (ohne Schirm) = $2 \pm 1 \cdot 10^{-9}$ A.

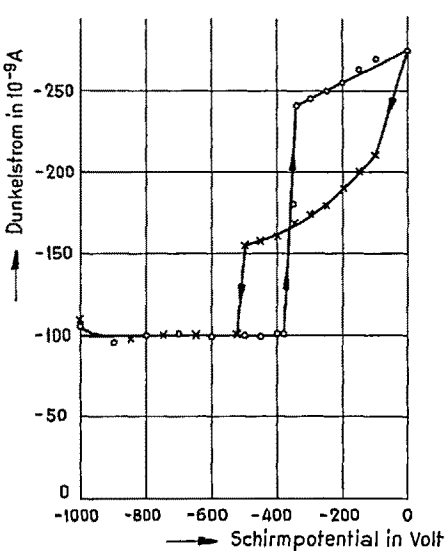


Abb. 2. Hystereseeffekt des Dunkelstromes in Funktion des angelegten äusseren Schirmpotentials. IP21. Nr. 7. Zeitintervall zwischen den einzelnen Messpunkten 10 Minuten.

Tabelle sind einige typische Messresultate dargestellt. Dabei bedeuten J_{d1} gemessener Dunkelstrom mit freiem Glaskolben, die totale Dynodenspannung betrug bei allen Messungen 1080 V, J_{d2} Dunkelstrom mit Umhüllung bei Potential 0 V und J_{d3} kleinster gemessener Dunkelstrom bei einem angelegten Potential der Hülle von V_H V.

Entgegen der Ansicht von VALENCÉ² ergibt bei guten Multipliern die Anlage eines künstlichen Hüllenpotentials keinen besonderen Vorteil, es sei denn zur Abschirmung von starken Störfeldern. Es scheint jedoch, dass bei schlechten Multipliern durch das Anlegen eines

¹ Z. S. NÁRAY, Acta phys. hung. 5, 159 (1955).
² L. P. VALENCÉ, Brit. J. appl. Phys. 6, 311 (1955).

Nr.	J_{d1} 10^{-9} A	J_{d2} 10^{-9} A	V_H	J_{d3} 10^{-9} A
1P28 1	76 ± 5	250 ± 20	- 900 bis - 550	90 ± 5
1P28 2	17 ± 3	20 ± 5	- 1000 bis - 400	16 ± 5
1P28 3	3 ± 2	5 ± 4	- 800 bis - 200	3 ± 2
1P28 4	40 ± 10	20 ± 5	- 800 bis - 600	17 ± 3
1P28 5	1200 ± 200	100 ± 10	- 1000 bis 0	100 ± 10
1P21 6	4 ± 2	600 ± 50	- 1000 bis - 600	10 ± 2
1P21 7	10 ± 2	250 ± 20	- 1000 bis - 500	30 ± 5
1P21 8	2 ± 1	2000 ± 100	- 1000 bis - 600	10 ± 2
1P21 9	7 ± 2	5100 ± 100	- 1000 bis - 600	12 ± 2

Potentials eine wesentliche Verkleinerung des Dunkelstromes erreicht werden kann (Nr. 5).

Der typische Verlauf des Dunkelstromes in Abhängigkeit des angelegten Potentials ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Es ist interessant noch zu bemerken, dass bei einigen (nicht bei allen) untersuchten Photomultipliern ein Hysteresis-Effekt, wie er in Abbildung 2 dargestellt ist, beobachtet wurde.

Der Wert des Dunkelstromes für eine bestimmte Spannung war in einem bestimmten Bereich verschieden, je nachdem in einer steigenden oder fallenden Spannungsreihenfolge gemessen wurde, trotzdem die Zeitintervalle zweier aufeinanderfolgender Messpunkte 10 min waren. Dieser Effekt hängt wahrscheinlich mit einer von gestreuten Elektronen erzeugten Lumineszenz des Glaskolbens zusammen.

J. LINDER und E. LÜSCHER

Optisches Labor Metrohm S.A., Herisau-Lausanne, den 15. Oktober 1956.

Summary

The influence of an exterior electrical field on the dark current of RCA-photomultipliers has been studied and a hysteresis effect has been observed. The exterior field causes a diminution of the dark current only on tubes with very high "normal" dark current.

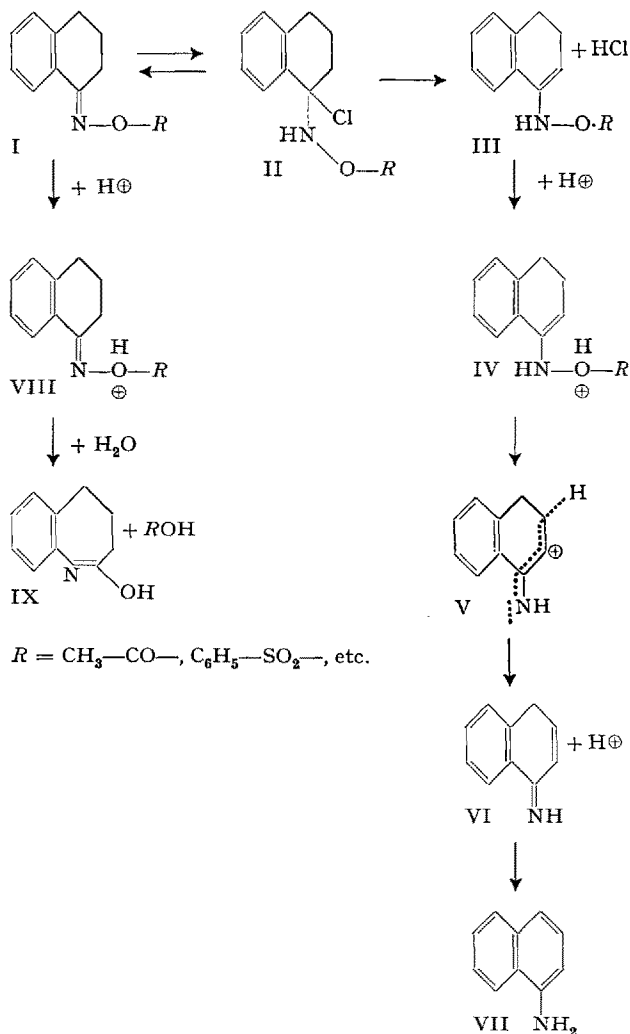
Abnormal Beckmann Rearrangements A Mechanism of the Semmler Reaction

The "Wolff" aromatization reaction¹ owes its origin to SEMMLER². In view of a recent publication³ on this subject our views on the mechanism are presented, as work on this reaction is in progress.

In our opinion, the reaction takes place as a result of the abnormal decomposition of the oxime ester salt (II) itself⁴. It is postulated that this salt decomposes in two distinct ways, viz:

(1) the normal Beckmann rearrangement, which is generally a fast change, the overall velocity of which depends upon the electron attracting capacity of the group R^5 .

(2) the Semmler rearrangement, which is kinetically slower but thermodynamically favoured because of the endocyclic double bond in III as against the exocyclic bond in I⁶ and the release of resonance energy by the formation of VII. It is suggested that protonation of the hydroxylamine derivative III, results in the formation of a mesomeric cation V which stabilizes itself by the release of a proton resulting in VII, through VI.



According to the present mechanism use of drastic conditions⁷ or having a strongly electron attracting group like $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—}$ ⁸ should favour the former course, at the expense of the latter. This is in conformity with experiment. A similar mechanism in envisaged for the aromatization of monocyclic α, β -unsaturated ketone oximes⁹.

M. V. BHATT

Department of Organic Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore, India, October 4, 1956.

Résumé

Un mécanisme pour la réaction de SEMMLER («Wolff Aromatisation») a été proposé.

¹ L. WOLFF, M. GABLER, and F. HEYL, Ann. 322, 362, 380 (1902).

² W. SEMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3352 (1892).

³ A. HARDY, E. R. WARD, and L. A. DAY, J. chem. Soc. 1956, 1979.

⁴ When the acyl radical is strongly electron attracting e.g. $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—}$ no salt of the type II may be formed as the oxime ester undergoes normal Beckmann change.

⁵ B. JONES, Chem. Rev. 35, 335, 337 (1944).

⁶ H. C. BROWN, J. H. BREWSTER, and H. SHECHTER, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954).

⁷ E. C. HORNING, V. L. STROMBERG, and H. A. LLOYD, J. Amer. chem. Soc. 74, 5153 (1952).

⁸ G. SCHROETER, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 308 (1903).

⁹ L. WOLFF, M. GABLER, and F. HEYL, Ann. 322, 362, 380 (1902). — E. C. HORNING, V. L. STROMBERG, and H. A. LLOYD, J. Amer. chem. Soc. 74, 5153 (1952).