

festen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, der bei Gültigkeit des NERNSTschen Wärmethorems im Kondensat auftreten sollte, bis 10°K nicht gefunden werden wird. Die Erklärung für dieses Verhalten ist natürlich darin zu sehen, daß die Molekelachse der unsymmetrischen Mischmolekel zwei energetisch gleichwertige, um 180° verdrehte Lagen einnehmen kann. Die Wahrscheinlichkeit für $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, in einer dieser Lagen im α -Stickstoff einzufrieren, ist gerade $\frac{1}{2}$. Zur Aufhebung der energetischen Orientierungsentartung, welche eine Nullpunktsenergie von $R \ln 2$ hervorruft, reicht die Reaktionsgeschwindigkeit im Festkörper offenbar nicht aus. Doch bleibt wieder die Frage offen, ob

nicht unterhalb von 1°K kompensatorische Wärmeeffekte auftreten, die diese „isotope Nullpunktsentropie“ schließlich doch zum Verschwinden bringen. Der experimentellen Forschung steht hier noch ein weites Feld offen¹⁴.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Meßbrücken und dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Den Herren H. SCHUMACHER und E. MORF sind wir für zahlreiche massenspektroskopische Kontrollanalysen, Herrn K. SCHLEICH für seine Mitwirkung bei der $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Trennung dankbar.

¹⁴ s. a. K. CLUSIUS, L. POPP u. A. FRANK, *Physica* **4**, 1105 [1937].

Ein Vergleich der Ergebnisse zweier Methoden zur Messung der Isotopieeffekte bei elektrolytischer Überführung in geschmolzenen Nitraten

VON ARNOLD LUNDÉN

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforsch. **14 a**, 801—805 [1959]; eingegangen am 15. April 1959)

Isotopieeffekte bei elektrolytischer Überführung sind mit Hilfe eines Trennrohres oder durch Elektrophorese in Asbestpapier gemessen worden, wobei die Beweglichkeiten der Kationen in bezug auf die Anionen bzw. das Asbestpapier angegeben worden sind. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, für beide Methoden die Beweglichkeiten bezüglich der Anionen anzugeben. Der Grund für eventuell vorhandene Unterschiede der bei den zwei Methoden auftretenden Isotopieeffekte wird besprochen.

Die bei elektrolytischer Überführung in geschmolzenen Salzen vorhandenen Isotopieeffekte sind nur meßbar, wenn Konvektionsströme in der Schmelze unterdrückt sind. Bei der von KLEMM¹ eingeführten Methode ist der Anoden- und Kathodenraum durch ein mit Diaphragma gefülltes Trennrohr verbunden. Entweder enthält es ein einziges Salz oder zwei aneinandergrenzende Salze. Mit dieser Methode wurde der Isotopieeffekt des Kations in Lithiumnitrat² und Kaliumnitrat³ gemessen. Bei der Methode von CHEMLA und Mitarbeitern werden statt dessen die Elektrodenräume mittels eines Streifens von Asbestpapier verbunden, der mit der Nitratschmelze imprägniert ist. Ein schmaler Abschnitt des Streifens wird mit einer kleinen Menge des zu untersuchenden

Salzes versehen. Diese Zone wandert dann unter dem Einfluß des elektrischen Feldes den Streifen entlang. Mit dieser Anordnung wurde der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten der Lithium-, Natrium-, Rubidium- und Caesium-Isotope gemessen^{4–9}. Aus beiden Methoden resultiert ein sog. Masseneffekt, d. h. eine relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten dividiert durch die relative Massendifferenz. Dabei werden aber für die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedene Bezugssysteme verwendet. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird nämlich bei der KLEMMschen Methode auf die Anionen und bei der CHEMLAschen Methode auf das Asbestpapier bezogen. Der Unterschied der nach diesen beiden Definitionen erhaltenen Geschwindigkei-

¹ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. P. HOERNES, *Z. Naturforsch.* **2 a**, 245 [1947].

² A. LUNDÉN, E. U. MONSE u. N. SJÖBERG, *Z. Naturforsch.* **11 a**, 75 [1956].

³ A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. N. SJÖBERG, *Z. Naturforsch.* **10 a**, 279 [1955].

⁴ M. CHEMLA u. A. BONNIN, *C. R. Acad. Sci., Paris* **241**, 1288 [1955].

⁵ M. CHEMLA, *C. R. Acad. Sci., Paris* **242**, 1450 [1956].

⁶ C. MANGALO, H. J. ARNIKAR u. M. CHEMLA, *C. R. Acad. Sci., Paris* **244**, 2796 [1957].

⁷ M. CHEMLA, *Proc. Symp. Isotope Separation*, Amsterdam 1957, S. 288.

⁸ H. J. ARNIKAR u. M. CHEMLA, *Int. Conf. Radioisotopes in Scientific Research*, Paris 1957. UNESCO/NS/RIC/214.

⁹ M. CHEMLA, *J. Chromatography* **1**, 2 [1958].



Lösungsmittel LiNO ₃			
	<i>i</i>	<i>k</i>	10 ⁶ <i>b_{ik}</i> 300 °C
1	Li	n	446
2	⁶ Li	⁷ Li	3,43

Lösungsmittel KNO ₃			
	<i>i</i>	<i>k</i>	10 ⁶ <i>b_{ik}</i> 360 °C
17	K	n	393
18	³⁹ K	⁴¹ K	0,72

Lösungsmittel NaNO ₃			
	<i>i</i>	<i>k</i>	10 ⁶ <i>b_{ik}</i> 350 °C
3	Li	a	375
4	Na	a	416
5	Na, K	a	393
6	K	a	374
7	Rb	a	358
8	Rb	a	513*
9	Cs	a	338
10	Cs	a	417*
11	Na	n	536
12	K	n	494
13	Rb	n	478
14	Cs	n	458
15	⁸⁵ Rb	⁸⁷ Rb	0,61
16	¹³¹ Cs	¹³⁷ Cs	1,12

Lösungsmittel 45% NaNO ₃ + 55% KNO ₃				
	<i>i</i>	<i>k</i>	10 ⁶ <i>b_{ik}</i>	
			300 °C	350 °C
19	Li	a	157*	287*
20	Na	a	174*	
21	Li	n	342	432
22	Na	n	372	
23	Na, K	n	355	450
24	⁶ Li	⁷ Li	5,56	3,80
25	²² Na	²³ Na	1,49	

* Für 8, 10, 19 und 20 berechnet nach Gl. (7). Diese Werte sind bei der Auswertung nicht verwendet worden.

Tab. 1. Ionenbeweglichkeiten in Alkalinitrat-Schmelzen. Die Beweglichkeit *b_{ik}* ist in cm² V⁻¹ s⁻¹ gemessen. Für 5 und 23 bedeutet Na, K das eutektische Gemisch 45% NaNO₃ + 55% KNO₃.

ten ist von der Elektrophorese der im Asbestpapier befindlichen Salzschnmelze abhängig. Die Geschwindigkeit der Elektrophorese ist für Salzschnmelzen nicht gemessen worden. Dagegen hat ARNIKAR¹⁰ die Beweglichkeit verschiedener Kationen in Nitratschnmelzen bezüglich Asbestpapier gemessen. Aus diesen Daten zusammen mit den Leitfähigkeiten und Dichten der Nitratschnmelzen ist es nach einigen Approximationen möglich, den Masseneffekt nach KLEMMs Definition für die Versuche am Asbestpapier abzuschätzen.

KLEMM und MONSE¹¹ haben die Meßbarkeit der Beweglichkeiten in Ionenschnmelzen ausführlich diskutiert. Die Beweglichkeit von Komponenten *i* in bezug auf Komponenten *k* wird mit *b_{ik}* bezeichnet. Es ist

$$b_{ik} = b_{ij} - b_{kj}; \quad b_{ii} = 0 \quad \text{und} \quad b_{ik} = -b_{ki}. \quad (1)$$

Wir werden hier für positiv geladene Komponenten statt *i* entweder allgemein p oder das chemische Symbol schreiben. Als Bezugskomponenten kommen in unserer Diskussion entweder Nitrat-Ionen oder Asbestpapier in Frage, und wir schreiben deshalb statt *k* entweder n oder a. Der Beweglichkeitsunterschied zweier Isotope *i* und *k* wird meistens als Δ*b_p* geschrieben werden. Die Messungen von CHEMLA und Mitarbeitern sind zum Teil in einem eutektischen Ge-

misch von 45% NaNO₃ und 55% KNO₃, zum Teil in reinem NaNO₃ gemacht; dies wird mit g bzw. r als Index unten links bezeichnet. Wo notwendig, wird die Temperatur oben rechts angegeben.

Auf Grund des experimentellen Materials über geschmolzene Alkalinitrate läßt sich eine Liste von Ionenbeweglichkeiten aufstellen (Tab. 1). Über die einzelnen Werte in Tab. 1. ist folgendes zu sagen:

Zu 1, 11, 17 und 23: Diese Beweglichkeiten sind nach der Gleichung

$$b_{p,n} = \frac{\kappa M}{\varrho F} \quad (2)$$

berechnet, wo κ = spez. Leitfähigkeit, ϱ = Dichte, *M* = Äquivalentgewicht des Salzes und *F* = FARADAYsche Konstante. Es wurde gesetzt:

	Temp. °C	κ^{12} Ω ⁻¹ cm ⁻¹	ϱ^{13} g/cm ³	<i>M</i>
LiNO ₃	300	1,10	1,76	68,95
NaNO ₃	350	1,14	1,88	85,01
KNO ₃	360	0,70	1,86	101,10
45% NaNO ₃ }	300	0,69*	1,89	93,86
+ 55% KNO ₃ }	350	0,86*	1,86	93,86

* Dies sind korrigierte und extrapolierte Werte. Die Messungen von BOGORODSKI¹⁴ scheinen fraglich zu sein, denn seine Messungen an reinen Salzen stimmen mit anderwärtigen Messungen^{12, 15} nicht besonders gut überein.

Isotopen	⁶ Li- ⁷ Li		²² Na- ²⁴ Na	⁸⁵ Rb- ⁸⁷ Rb	¹³¹ Cs- ¹³⁷ Cs
Zitat	5, 7	8, 9	4, 7, 8, 9	6	8
Salzmedium	Gemisch	Gemisch	Gemisch	NaNO ₃	NaNO ₃
Temperatur, °C	300	350	300	350	350
Feldstärke, <i>E</i> , V/cm	15	10	14	9,1	9,1
Versuchsdauer, <i>t</i> , Stunden	2	3	4	2½	3
Wanderungstrecke, <i>l</i> , cm	17	31	35	42	41
Verschiebung, Δl , cm	0,6	0,41	0,3	0,05	0,11
$\Delta b_p/b_{p,n} \cdot 10^2$	1,63	0,88	0,40	0,13	0,24
Masseneffekt nach Gl. (9), $-\mu_K$	0,11	0,06	0,05	0,05	0,05
Masseneffekt nach Gl. (10) und (11), $-\mu_C$	0,19	0,09	0,10	0,05	0,06

Tab. 2. Zusammenstellung der Meßergebnisse von CHEMLA und Mitarbeitern und Auswertung des Masseneffektes nach Gln. (9) und (10). Für die verschiedenen Salze liegen mehrere Versuche vor, deren Absicht mehr qualitativ als quantitativ war²⁶. Wegen experimenteller Schwierigkeiten sind bisweilen Unterschiede der Meßergebnisse vorhanden, z. B. bei RbNO₃ und CsNO₃, wo wir hier nur die Versuche betrachten, die nach CHEMLA²⁶ die zuverlässigsten sind. Die hier angegebenen vorläufigen Versuche an LiNO₃ sind später von ARNIKAR bei verschiedenen Temperaturen wiederholt worden²⁶. Die Feldstärke bei RbNO₃ und CsNO₃ ist für eine Zellenspannung von 600 V und eine Länge des Asbestbandes von 66 cm berechnet^{8, 10}. (Bei anderen Versuchen war das Band 62 cm lang^{7, 9}.)

Zu 3, 4, 6, 7 und 9: Diese Beweglichkeiten sind von ARNIKAR^{8, 10} gemessen. Es handelt sich im wesentlichen um Relativmessungen¹⁰.

Zu 5: Für unsere Berechnungen ist die „mittlere Beweglichkeit“ eines eutektischen Gemisches von Na- und K-Ionen in NaNO₃ von Interesse. Für diese setzen wir

$$r_{NaK,a} = 0,45 r_{Na,a} + 0,55 r_{K,a} \quad (3)$$

Zu 12, 13 und 14: Diese Beweglichkeiten sind direkt aus den gemessenen Beweglichkeiten $r_{b_{p,n}}$ und $r_{b_{p,a}}$ berechnet. Es gilt z. B.

$$r_{Rb,n} = r_{Rb,a} - r_{Na,a} + r_{Na,n} \quad (4)$$

Zu 21 und 22: Wir machen die Annahmen

$$g_{b_{p,a}} - g_{NaK,a} = r_{b_{p,a}} - r_{NaK,a} \quad (5)$$

$$g_{b_{p,a}}^{300} - g_{NaK,a}^{300} = 0,75 (g_{b_{p,a}}^{350} - g_{NaK,a}^{350}) \quad (6)$$

Der Koeffizient 0,75 ist aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit geschätzt¹².

Zu 8, 10, 19 und 20: Zum Vergleich mit der direkten Messung¹⁰ kann $b_{p,a}$ auch aus den Isotopentrennversuchen⁴⁻⁹ berechnet werden, da

$$b_{p,a} E t = l \quad (7)$$

Feldstärke (*E*), Versuchsdauer (*t*) und Wanderungstrecke (*l*) sind in Tab. 2 für verschiedene Versuche zusammengestellt. Die nach Gl. (7) erhaltenen $b_{p,a}$

sind in Tab. 1 mit einem Stern bezeichnet und bei den weiteren Berechnungen nicht verwendet worden. Der Grad von Übereinstimmung, der zwischen verschiedenen Messungen von $b_{p,a}$ zu erwarten ist, wird unten besprochen.

Zu 2 und 18: Diese Beweglichkeiten sind nach der KLEMMschen Methode gemessen^{2, 3}.

Zu 15, 16, 24 und 25: Diese Beweglichkeiten sind aus den Messungen von CHEMLA und Mitarbeitern nach der Gleichung

$$\Delta b_p = \frac{\Delta l}{t E} \quad (8)$$

berechnet, wo Δl = Verschiebung des leichten Isotopes in bezug auf das schwere. Für Versuchsdaten siehe Tab. 2.

Nachdem die verschiedenen Beweglichkeiten berechnet sind, wird der Masseneffekt erhalten, der mit den hier verwendeten Bezeichnungen folgendermaßen definiert ist:

$$\text{nach KLEMM} \quad \mu_K = \frac{\Delta b_p M}{b_{p,n} \Delta M} \quad (9)$$

$$\text{nach CHEMLA} \quad \mu_C = \frac{\Delta b_p M}{b_{p,a} \Delta M} \quad (10)$$

In Tab. 2 ist der Masseneffekt nach beiden Gleichungen angegeben, wobei in Gl. (9) die in Tab. 1 angegebenen Δb_p und $b_{p,n}$, in Gl. (10) dagegen die direkt gemessenen Längen Δl und *l* verwendet sind:

¹⁰ H. J. ARNIKAR, C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 2241 [1957].

¹¹ A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforsch. **12a**, 319 [1957].

¹² K. SAKAI, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect. **75**, 182 [1954].

¹³ F. M. JAEGER, Z. anorg. Chem. **101**, 1 [1917].

¹⁴ A. BOGORODSKI, J. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 760 [1905]; Zentralblatt 1905: 2, 955.

¹⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-Chemische Tabellen (5. Aufl.) H. W. II, 1062.

$$\frac{\Delta b_p}{b_{p,a}} = \frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta v}{v} \quad (11)$$

(Die Bezeichnung $\Delta v/v$ ist von CHEMLA für die relative Differenz der Beweglichkeiten verwendet.) Wegen der experimentellen Schwierigkeiten ist die Genauigkeit einiger Messungen nicht besonders groß (vgl. Text zu Tab. 2) und es ist darum nicht überraschend, daß man abweichende Masseneffekte erhält, wenn man in Gl. (10) statt (11) die von ARNIKAR für RbNO_3 und CsNO_3 gemessenen $r_{b_{p,a}}$ einsetzt.

Eine gewisse Unsicherheit der $b_{p,a}$ -Werte in Tab. 1 entsteht auch dadurch, daß die Schmelze unter Umständen in dem Bestreben, Niveaudifferenzen zwischen Kathoden- und Anodenraum auszugleichen, durch das Asbestband kriechen kann. Es ist die Frage, ob die Kapillaren des Asbestbandes so fein sind, daß diese Heber-Wirkung vernachlässigbar ist. DUKE und FLEMING¹⁶ und DUKE und BOWMAN¹⁷ haben bei der Messung von Überführungszahlen in Chloriden Membranen verwendet, die nur für Ionen durchlässig waren, während HARRINGTON und SUNDHEIM¹⁸ für verschiedene Membranen eine beträchtliche Strömung von Salzschnmelzen bei Niveaudifferenzen von 1 cm gemessen haben. Vgl. auch die von DUKE und COOK¹⁹ angegebene Methode zur Messung der Überführungszahlen in Salzschnmelzen, wo das Salz in einem von einer Salzschnmelze teilweise gefüllten Diaphragma unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes verschoben wurde.

Aus den gemessenen Beweglichkeiten kann die Überführungszahl $U^+ = b_{p,a}/b_{p,n}$ für die verschiedenen Nitrate in einer NaNO_3 -Schmelze berechnet werden. DUKE und OWENS²⁰ haben Überführungszahlen für reine Nitrate in bezug auf eine Glasfritte gemessen. Sie bekamen z. B. für NaNO_3 : $U^+ = 0.71$. Aus den Messungen von ARNIKAR erhalten wir

$$r_{b_{Na,a}}/r_{b_{Na,n}} = 0,78.$$

Die Übereinstimmung (auch mit der Berechnung nach SUNDHEIM²¹) ist gut und es scheint, als ob das Bezugsmedium, Glas bzw. Asbest, für die Überfüh-

rungszahl ohne größeren Einfluß wäre. Für andere Kationen als Na hat ARNIKAR, wie erwähnt, die Beweglichkeiten $r_{b_{p,a}}$ in NaNO_3 gemessen. Die daraus berechneten „Überführungszahlen“ sind nicht ohne weiteres mit den Messungen von DUKE und OWENS vergleichbar. DUKE und Mitarbeiter haben gefunden, daß in $\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$ -Gemischen²² die Beweglichkeiten der Kationen unabhängig, in $\text{KNO}_3 - \text{AgNO}_3$ -Gemischen²³ dagegen abhängig von der Konzentration sind.

Die Ungenauigkeit der nach Gl. (9) erhaltenen Masseneffekte ist selbstverständlich groß, erstens weil die Meßfehler betreffend Δl , E und $r_{b_{p,a}}$ groß sind, zweitens weil wir bei der Berechnung von $b_{p,n}$ vereinfachende Annahmen gemacht haben. Obwohl wir aus diesen Gründen sehr vorsichtig sein müssen, werden wir die durch Überführung am Asbestpapier gefundenen Masseneffekte mit den Ergebnissen der KLEMMschen Methode vergleichen. Für LiNO_3 meldeten LUNDÉN, MONSE und SJÖBERG² einen Masseneffekt $\mu_K = -0,050$, welcher von VALLET, KEPES, BEAUFILS und BELILOWSKY²⁴ bestätigt ist, obwohl andere Messungen²⁵ andeuten, daß der Masseneffekt etwas größer ist. In KNO_3 haben LUNDÉN, REUTERSWÄRD und SJÖBERG³ den Masseneffekt $\mu_K = 0,037$ erhalten**.

Die in Tab. 1 aufgenommenen Messungen an Li sind später von ARNIKAR genauer wiederholt worden²⁶, wobei sich ein deutlicher Temperatureffekt zeigte. Im eutektischen Gemisch von NaNO_3 und KNO_3 ergab sich $\Delta v/v = 0,014$ bei 250°C , $0,010$ bei 300°C und $0,009$ bei 350°C , d. h. der Masseneffekt $[-\mu_C$ nach Gl. (10)] nahm für 100° Temperaturunterschied von $0,09$ bis $0,06$ ab. Ein Abnehmen des Masseneffektes mit der Temperatur wurde auch für Chlor in Thalliumchlorid von HERZOG und KLEMM²⁷ gefunden.

Die Asbest-Versuche geben eine Andeutung, daß der Masseneffekt bei Überführung im Lösungsmittel größer ist als im reinen Salz. Schon KLEMM und MONSE¹¹ haben in Gemischen von LiCl und PbCl_2

¹⁶ F. R. DUKE u. R. A. FLEMING, J. Electrochem. Soc. **106**, 130 [1959].

¹⁷ F. R. DUKE u. A. L. BOWMAN, J. Electrochem. Soc., **106**, 626 [1959].

¹⁸ G. HARRINGTON u. B. R. SUNDHEIM, J. Phys. Soc. **62**, 1454 [1958].

¹⁹ F. R. DUKE u. J. P. COOK, Iowa State College Journal of Science **32**, 35 [1957] u. **35**, 81 [1958].

²⁰ F. R. DUKE u. B. OWENS, J. Electrochem. Soc. **105**, 548 [1958].

²¹ B. R. SUNDHEIM, J. Phys. Chem. **60**, 1381 [1956].

²² F. R. DUKE, R. W. LAITY u. B. OWENS, J. Electrochem. Soc. **104**, 299 [1957].

²³ F. R. DUKE u. B. OWENS, J. Electrochem. Soc. **105**, 476 [1958].

²⁴ VALLET, KEPES, BEAUFILS u. BELILOWSKY, A/Conf. 15/P/1270, Genf 1958.

²⁵ A. LUNDÉN, nicht veröffentlichte Messungen.

** In Anm. ³ steht $\mu = -0,036$, denn dort wird in unserer Gl. (9) $M = 39,10$ statt $M = 40$ verwendet; vgl. A. LUNDÉN, Dissertation, Göteborg 1956, S. 80.

²⁶ M. CHEMLA, private Mitteilung.

²⁷ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **13 a**, 7 [1958].

gefunden, daß der Masseneffekt für Li bei kleinen Konzentrationen von LiCl (Äquivalentbruch kleiner als 0,2) ansteigt. Die experimentellen Bedingungen ihres Versuches sind vergleichbar mit der Überführung von LiNO_3 , RbNO_3 und CsNO_3 in mit NaNO_3 bzw. Gemisch getränktem Asbestpapier. Zum Beispiel war der Äquivalentbruch des RbNO_3 im ganzen Asbestband kleiner als schätzungsweise 0,1. Dagegen war bei der Überführung von NaNO_3 im $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ -Gemisch⁴ der Äquivalentbruch etwa

0,5, und bei diesem Versuch war der Masseneffekt nach Gl. (9) tatsächlich verhältnismäßig klein verglichen mit Asbest-Versuchen, wenn man berücksichtigt, daß der Masseneffekt mit zunehmender Masse des Kations abnimmt (vgl. die in Halogenidschmelzen gefundene Gesetzmäßigkeit²⁸).

Herrn Dr. M. CHEMLA (Paris) bin ich für bereitwillige Auskünfte über seine Versuche zu Dank verpflichtet.

²⁸ A. KLEMM, Z. Naturforschg. **6 a**, 487 [1951].

Zur Ausbreitung der Entladungen in Auslösezählrohren*

Von K. H. LAUTERJUNG und O. VATER

Aus dem Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg
(Z. Naturforschg. **14 a**, 805—809 [1959]; eingegangen am 25. Mai 1959)

In Auslösezählrohren mit Argon-Methylal-Füllung breiten sich die Zählrohrenentladungen sowohl durch Photoionisation im Gas-Dampf-Gemisch als auch durch Photoeffekt am Zählrohrmantel aus. Bei gebräuchlichen Zählrohrüberspannungen überwiegt die Ausbreitung durch Photoionisation im Füllgas. Bei hoher Überspannung und mit wachsendem Zählrohralter — also unter ungünstigen Betriebsbedingungen — nimmt die Ausbreitung durch Photoeffekt am Zählrohrmantel in steigendem Maße zu.

Durchläuft ein ionisierendes Teilchen das Zählvolumen eines selbstlöschenden Auslösezählrohres, so wandern die entstandenen Elektronen zum Anodendraht. In Drahtnähe kommt es zur Bildung der Primärlawine. Nun gibt es zwei Vorstellungen von dem durch die Primärlawine eingeleiteten Ausbreitungsmechanismus der Entladung.

Nach der einen Vorstellung¹ werden die von der Primärlawine ausgehenden Photonen schon in Drahtnähe absorbiert. Die dabei durch Photoionisation entstandenen Elektronen wandern zur Anode und bilden die zweite Lawinengeneration, und so fort. Diese Art der Ausbreitung werde als *Drahtkomponente* der Entladung bezeichnet.

Nach der anderen Vorstellung² erreicht doch ein beträchtlicher Teil der von der Primärlawine ausgehenden Photonen den *Mantel* (die Kathode) des Zählrohres und löst dort Photoelektronen aus, durch die die zweite Lawinengeneration entsteht, und so fort. Diese Art der Ausbreitung sei *Mantelkomponente* der Entladung genannt.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob sich die Entladung in einem selbstlöschenden Auslösezählrohr durch die Draht- oder durch die Mantelkomponente fortpflanzt. Dazu wurde das Verhalten der Ausbreitungszeiten der Entladungen herangezogen.

1. Meßmethode

In Abb. 1 ist das Prinzipschaltbild der Anordnung wiedergegeben, mit der die Ausbreitungszeiten der Entladungen durch Umwandlung von Zeitabständen in

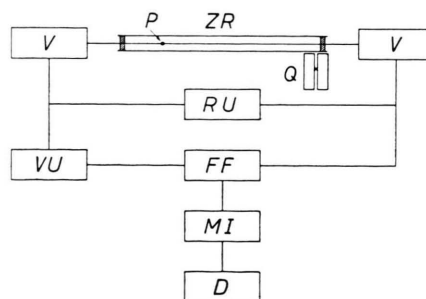


Abb. 1. Prinzipschaltbild. ZR Zählrohr, P Glasperle, Q γ -Quelle, V Verstärker, RU Rückstell-Univibrator, VU Verzögerungs-Univibrator, FF Flip-Flop, MI Miller-Integrator, D 100-Kanal-Diskriminator.

Spannungsimpulse gemessen wurden. Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, an Messingzählrohren mit einer Füllung von 90 Torr Argon und 10 Torr Methylal durchgeführt. Der Drahtdurchmesser war 0,15 mm, der Kathodendurchmesser 38 mm. Durch

* Vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses Kernphysik am 27. 4. 1959 in München.

¹ S. A. KORFF u. R. D. PRESENT, Phys. Rev. **65**, 274 [1944].

² E. HUSTER u. E. ZIEGLER, Z. Phys. **146**, 281 [1956]; **149**, 583 [1957].