

Über eine jährliche Wiederholungstendenz der monatlichen Amplituden der täglichen Periode kann soviel gesagt werden, daß nach dem 3-jährigen Mittel von 1956 bis 1959 der Messungen des Verfassers<sup>5</sup> am Erdboden eine Schwankung der Amplitude nur wenig, eine Schwankung der Phase aber mit einem Pendeln des Maximums zwischen 11 und 15 Uhr Ortszeit deutlich ausgeprägt ist, während unter 14 m Wasseräquivalent bei kleinerer Änderung in der Phase die Amplitudenvariation groß ist. Ein Vergleich des einen Jahres der Neutronenmessungen mit den Mittelwerten der Mesonenregistrierungen aus 3 Jahren läßt also noch keinen Schluß über eine evtl. periodische jährliche Schwankung der Neutronenintensität zu (Abb. 3).

Bezüglich des Verhaltens der täglichen Periode unter 14 m Wasseräquivalent können an Hand des eigenen Materials weitere Aussagen gemacht werden. Es wurde gezeigt<sup>2</sup>, daß Tage, die über dem Erdboden eine ausgeprägte tägliche Periode besitzen, unter 14 m Wasseräquivalent nur zum Teil hervortreten und bei einer Mittelwertbildung schließlich die gleiche Größe wie das mehrjährige Mittel haben. Es konnte jetzt auch der umgekehrte Fall festgestellt werden. Hierzu wurden in Abb. 4 aus dem 1. Quartal 1957 in K 4 unter der Erde je 10 ruhige und 10 ausgeprägte Tage ausgewählt und mit K(1+2) am Erdboden verglichen, wo, abgesehen

von einer Verschiebung des Maximums, keine nennenswerten Änderungen in der Amplitude auftreten. Bei den 5 Tagen mit größter Amplitude in K 4 findet sich in K(1+2) eine steigende Tendenz der Strahlung (offene Kreise in Abb. 4). Die Kurve wurde deshalb etwas gedreht. Dieser Befund deutet darauf hin, daß diese Tage in die Erholungszeit nach magnetischen Stürmen fallen.

#### Zusammenfassung

Die tägliche Periode der Kosmischen Strahlung hat weltweiten Charakter. Es muß eine Anisotropie der primären Strahlung bestehen, die u. U. eine Reihe von Tagen anhält und deren Maximum mit Phasenverschiebungen bis zu wenigen Stunden zur Sonne gerichtet ist. Sie erstreckt sich auch auf die energiereichen Anteile der Strahlung, da die tägliche Periode unter 14 m Wasseräquivalent prozentual größer als am Erdboden ist. Das z. Tl. zeitlich verschiedene Auftreten der großen täglichen Perioden über bzw. unter der Erde deutet auf Schwankungen in der Energieverteilung in der Anisotropie der Strahlung. Diese Fragen sollen am vorhandenen Material noch näher untersucht werden.

Herrn W. GEBHARDT dankt der Verfasser für die Durchführung der statistischen Berechnungen.

<sup>5</sup> W. MESSERSCHMIDT, l. c. <sup>2</sup>, Abb. 12 und 22.

### Elimination of the radial second order angular aberrations in inhomogeneous field mass spectrometers by inclined plane boundaries

By H. A. TASMAN and A. J. H. BOERBOOM

Laboratorium voor Massaspectrografie, Amsterdam, Holland  
(Z. Naturforschg. 15 a, 736—738 [1960]; eingegangen am 9. März 1960)

In previous papers<sup>1-4</sup> the ion-optical properties of inhomogeneous magnetic sector fields were discussed. The rather complicated expressions derived there, reduce considerably if the discussion is restricted to a symmetric arrangement with plane boundaries, where object and image distances are equal, and the plane

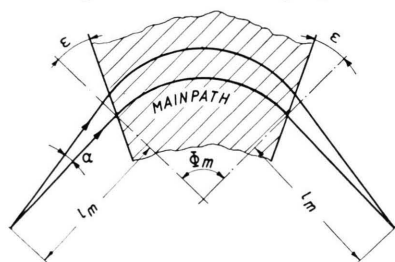


Fig. 1.

$w = \Phi_m/2$  is a plane of symmetry. (See<sup>1</sup>, sect. 9, and <sup>3, 4</sup>.)

The projection on the median plane of such an arrangement is presented in Fig. 1.  $\alpha$  is the radial aperture angle, and  $\alpha_z$  is the axial aperture angle (normal to the plane of the paper in Fig. 1.) The radial second order angular aberration causes an image broadening in radial direction proportional to  $\alpha^2$ , whereas the sagittal second order angular aberration causes a radial image broadening proportional to  $\alpha_z^2$ .

#### 1. Elimination of the $\alpha^2$ -aberration

It was derived in <sup>4</sup>, that the coefficient  $A_{11}$  of the  $\alpha^2$ -aberration vanishes with conical pole faces ( $X=2n$ , see <sup>5</sup>) and plane boundaries ( $q=0$ ), if:

$$t^3 - \frac{3}{2} K t^2 + n t - n K - \frac{1}{6} K^3 \frac{4n-3}{1-n} = 0, \quad (1)$$

where

$$t = \tan \varepsilon; \\ K = (1-n)^{1/2} \tan \frac{1}{2}(1-n)^{1/2} \Phi_m.$$

For  $n=0$  (homogeneous field), (1) has two trivial coinciding roots  $t=K$  and one non-trivial root  $t=-\frac{1}{2}K$ . (See <sup>6-8</sup>.) At small positive  $n$ , the trivial roots become non-trivial; one of these ( $t > K$ ) corresponds to a (large) negative value of  $l_m/r_m$ .

The solutions of (1) are represented graphically in

<sup>1</sup> H. A. TASMAN and A. J. H. BOERBOOM, Z. Naturforschg. 14 a, 121 [1959].

<sup>2</sup> H. WACHSMUTH, A. J. H. BOERBOOM and H. A. TASMAN, Z. Naturforschg. 14 a, 818 [1959].

<sup>3</sup> H. A. TASMAN, A. J. H. BOERBOOM and H. WACHSMUTH, Z. Naturforschg. 14 a, 822 [1959].

<sup>4</sup> H. A. TASMAN, A. J. H. BOERBOOM and H. WACHSMUTH, Z. Naturforschg. 15 a, 78 [1960].

<sup>5</sup> A. J. H. BOERBOOM, H. A. TASMAN and H. WACHSMUTH, Z. Naturforschg. 14 a, 816 [1959].



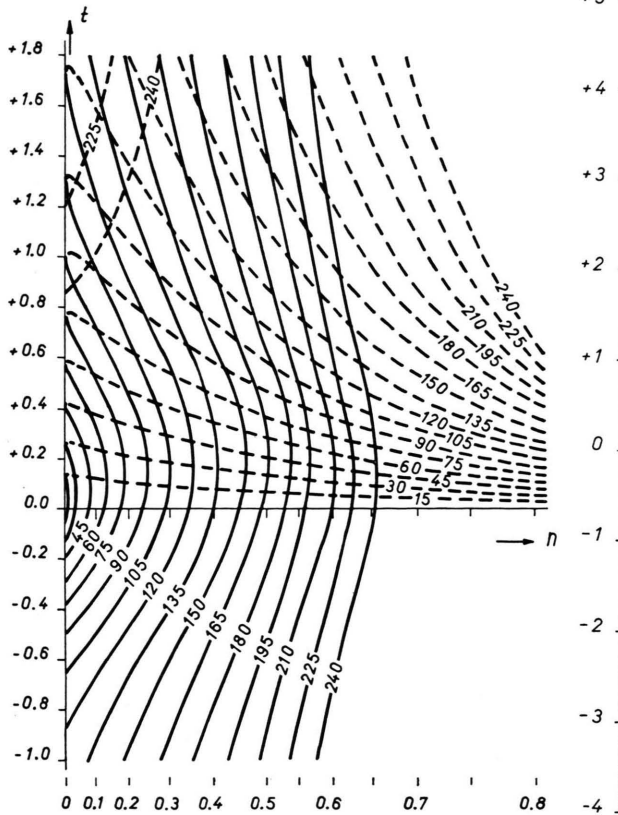


Fig. 2. Elimination of the  $\alpha^2$ -aberration.  $t$  is given as a function of  $n$  for sector angles  $\Phi_m = 15^\circ, 30^\circ, \dots, 240^\circ$ . The dotted lines correspond to negative object and image distances.

Fig. 2 as a function of  $n$  with  $\Phi_m$  as a parameter. The abscis is such that  $(1-n)$  is plotted on a logarithmic scale. The dotted lines correspond to  $t > K$ , where  $l_m/r_m$  is negative.

Unfortunately, no solutions  $t < K$  of (1) exist at values of  $n$  close to unity, which are otherwise interesting because of their greatly increased mass dispersion<sup>1</sup>.

An important specialization is  $n = \frac{1}{2}$ , which provides stigmatic focusing irrespective of  $t$  as the radial and axial images coincide. Fig. 3 represents the required  $t$  as a function of the sector angle  $\Phi_m$ , together with the resulting mass dispersion  $D$  per unit  $\delta m/m_0$  for a monoenergetic ion beam, and the object and image distances  $l_m$ .

## 2. Elimination of the $\alpha_z^2$ -aberration

Specialization of the expression (20) in <sup>2</sup> for the coefficient  $A_{33}$  of the sagittal second order angular aberration to a symmetrical arrangement gives the condition  $A_{33} = 0$  as a quadratic equation in  $t$ :

$$4\{K\mu_a + \nu_a\}t^2 - 2\{2K^2\mu_a + K(\mu_b + 2\nu_a) + \nu_b\}t + \{K^3\mu_a + K^2(\mu_b + \nu_a) + K(\mu_c + \nu_b) + \nu_c\} = 0 \quad (2)$$

<sup>6</sup> L. KERWIN and C. GEOFFRION, Rev. Sci. Instrum. **20**, 381 [1949].

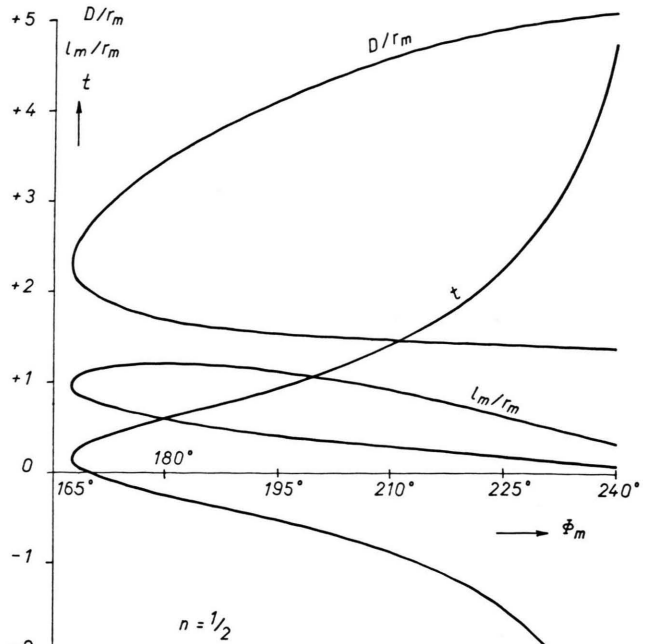


Fig. 3. Elimination of the  $\alpha^2$ -aberration with  $n = \frac{1}{2}$ .

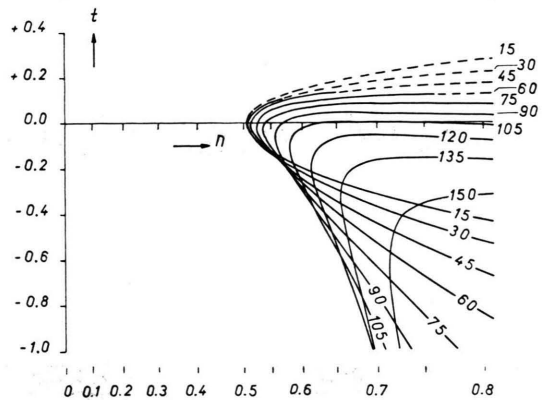


Fig. 4. Elimination of the  $\alpha_z^2$ -aberration.  $t$  is given as a function of  $n$  for sector angles  $\Phi_m = 15^\circ, 30^\circ, \dots, 150^\circ$ . The dotted lines correspond to negative object and image distances.

where the coefficients

$$\begin{aligned} \mu_a &= \bar{\mu}_{33a}; & \mu_b &= \bar{\mu}_{33b}; & \mu_c &= \bar{\mu}_{33c}; \\ \nu_a &= \bar{\nu}_{33a}; & \nu_b &= \bar{\nu}_{33b}; & \nu_c &= \bar{\nu}_{33c} \end{aligned}$$

are defined through (24) – (25) in <sup>3</sup>.

<sup>7</sup> L. KERWIN, Rev. Sci. Instrum. **21**, 96 [1950].

<sup>8</sup> D. CHARLES, Ann. Radioél. **11**, 249 [1956].

The solutions of (2) are real only for  $n$  greater than about  $\frac{1}{2}$ . At large sector angles, (2) requires nearly grazing incidence, where the approximations underlying these calculations do not longer hold. These solutions are represented graphically in Fig. 4 as a function of  $n$  with  $\Phi_m$  as a parameter. Again the abscis is such that  $(1-n)$  is plotted on a logarithmic scale.

*Acknowledgements.* The numerical calculations were performed on the ARMAC automatic digital computer

of the Mathematisch Centrum in Amsterdam, to which the authors are indebted for putting the machine to their use. The authors wish to thank Prof. Dr. J. KISTEMAKER for his stimulating interest. This work is part of the program of research of the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie, and was made possible by financial support of the Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek.

## Zum Elektronenaustausch zwischen Thallium(I) und Thallium(III)

Von H. J. BORN und H. VOGG

Institut für Radiochemie der Techn. Hochschule München

(Z. Naturforschg. 15 a, 738 [1960]; eingegangen am 10. Juli 1960)

Die von PRESTWOOD und WAHL<sup>1</sup> durchgeführten Untersuchungen über die durch Indizierung mit Tl-204 bequem kontrollierbare Thallium(I) – Thallium(III)-Elektronenaustauschreaktion hatten als bisher ungelöstes Problem einen sog. „Nullzeitaustausch“ ergeben. Die ermittelten Austauschgeraden gehen zur Austauschzeit  $t=0$  nicht durch den Austauschpunkt 0, sondern weisen, bedingt durch die zur Trennung der beiden Thalliumwertigkeiten notwendige Fällung, zur Zeit 0 ebenso wie bei allen anderen Austauschzeiten  $t$  einen zusätzlichen und bei konstanten Bedingungen konstanten Austauschwert auf. Je nach Art der Fällung werden sehr verschiedene „Nullzeitaustauschbeträge“ erhalten. Bei Anwendung einer Fällung des dreiwertigen Thalliums als Thallium(III)-Hydroxyd liegt der „Nullzeitaustausch“ bei ca. 50%.

Untersucht man die Einflüsse, die zum „Nullzeitaustausch“ führen können – wegen der besonderen Deutlichkeit des Effekts haben wir uns nur mit der Thallium(III)-Hydroxydfällung beschäftigt –, dann zeigt sich, daß Mitfällung und innere Adsorption ebensowenig eine Rolle spielen wie der  $p_H$ . Unterschiedliche „Nullzeitaustauschwerte“ werden erhalten, wenn man das Fällungsmittel Ammoniak langsam oder schnell der Reaktionslösung zugibt (42% bei schneller, 32% bei langsamer Fällung). Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, daß der „Nullzeitaustausch“ unmittelbar mit der Bildung des Thallium(III)-Hydroxyds zusammenhängt und daß vielleicht ein heterogener Austausch zwischen festem Thallium(III)-Hydroxyd und gelöstem  $Tl^+$  seine Entstehung verursacht. Entsprechende Versuche ergaben für ein Thallium(III)-Hydroxyd, bei dem zwischen seiner Bildung und dem Austauschbeginn 1 min vergangen war, bei einer Austauschzeit von 1 min einen heterogenen Austausch von 11%. [In die Reaktion eingesetzte Tl(I)-Menge: 2,8 mg Tl(I)/ml; eingesetzte Tl(III)-Menge: 2,8 mg Tl(III)/ml; verwendet wurden jeweils gleiche Volumina.] Benutzt man bei den heterogenen Austauschversuchen nur wenige Sekunden „alte“ Nieder-

schläge, dann werden die Austauschbeträge wesentlich größer und liegen nahe an dem bei schneller Fällung erhaltenen „Nullzeitaustausch“ von 42%.

Diese Abhängigkeit des heterogenen Austausches vom „Alter“ des Niederschlags ist durchaus verständlich, denn das Wachstum des Niederschlags und die Größe der jeweils vorhandenen Feststoffoberfläche muß in unterschiedlichen Austauschbeträgen zum Ausdruck kommen. Unsere Versuche haben gezeigt, daß sich nach Zugabe des Fällungsmittels die Reaktionslösung anfangs lediglich stark trübt und der Niederschlag erst ca. 10 sec danach ausflockt. In dieser Induktionsperiode (Keimbildungs- und Keimwachstumsperiode) entstehen an dem sich bildenden Feststoff immer wieder neue Oberflächen, von denen jede einzelne die heterogene Austauschreaktion eingehen kann. Das bedeutet, daß der Austauschbetrag um so größer sein muß, je früher man dem sich bildenden Niederschlag die Möglichkeit zu einer Austauschreaktion gibt. Wie man sieht, entsprechen die Versuchsergebnisse sehr gut dieser Vorstellung.

Auf Grund dieser Befunde ist der „Nullzeitaustausch“, bei dem der Thallium(III)-Hydroxydniederschlag unmittelbar während und nach seiner Bildung austauschen kann, mit Sicherheit als ein heterogener Austausch zwischen festem dreiwertigem Thallium und gelöstem einwertigem Thallium aufzufassen.

Eine Steigerung der Austauschbeträge wird erhalten, wenn man sowohl bei den Versuchen mit bereits vorgefälltem Thallium(III)-Hydroxyd als auch bei denen mit erst sich bildendem Niederschlag die in die Reaktion eingesetzte Thallium(I)-Menge erhöht. Von einer Konzentration von etwa 15 mg Tl(I)/ml an werden die Werte konstant, woraus man einen maximal möglichen Austausch errechnen kann. Für die oben angegebenen äquivalenten Thalliumkonzentrationen z. B. betragen diese Maximalwerte für den heterogenen Austausch mit vorgefälltem Niederschlag 14% (vorher 11%) und für den „Nullzeitaustausch“ 54% (vorher 42%).

Die von PRESTWOOD und WAHL<sup>1</sup> gefundene Möglichkeit, den homogenen Austausch Tl(I) – Tl(III) durch Platin zu katalysieren, wurde quantitativ geprüft. Unter Verwendung eines platinieren Platinblechs (Oberfläche = 3 cm<sup>2</sup>) erhielten wir gegenüber der nicht katalysierten Reaktion eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie von 14,5 kcal auf 5,7 kcal. In bereits begonnenen weiteren Untersuchungen soll u. a. auch geprüft werden, ob die sehr große Geschwindigkeit des heterogenen Austausches auch beim homogenen Austausch durch Katalysatoren erreicht werden kann.

<sup>1</sup> R. J. PRESTWOOD u. A. C. WAHL, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3137 [1949].