

**EUR 1400d.**

**REPRINT**

**TEIL 1**

**EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM**

**PRÄZISE ABSOLUTMESSUNG DER AKTIVITÄT  
VON TRITIUM—I**

**Wasserstoffdarstellung und Herstellung der Zählröhre**

**VON**

**A. SPERNOL und B. DENECKE**

**1964**



**Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Geel - Belgien**

**Zentralbüro für Kernmessungen ZBKM**

**Sonderdruck aus  
THE INTERNATIONAL JOURNAL OF  
APPLIED RADIATION AND ISOTOPES  
Band 15 - 1964**

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen :

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

*This reprint is intended for restricted distribution only. It reproduces, by kind permission of the publisher, an article from "THE INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED RADIATION AND ISOTOPES", Vol. 15 - 1964, 139-149. For further copies please apply to Pergamon Press Ltd. — 6 Headington Hill Hall, Oxford (England).*

*Dieser Sonderdruck ist für eine beschränkte Verteilung bestimmt. Die Wiedergabe des vorliegenden in „THE INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED RADIATION AND ISOTOPES“, Vol. 15 - 1964, 139-149 erschienenen Aufsatzes erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers. Bestellungen weiterer Exemplare sind an Pergamon Press Ltd. — 6 Headington Hill Hall, Oxford (England), zu richten.*

*Ce tiré-à-part est exclusivement destiné à une diffusion restreinte. Il reprend, avec l'aimable autorisation de l'éditeur, un article publié dans «THE INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED RADIATION AND ISOTOPES», Vol. 15 - 1964, 139-149. Tout autre exemplaire de cet article doit être demandé à Pergamon Press Ltd. — 6 Headington Hill Hall, Oxford (England).*

*Questo estratto è destinato esclusivamente ad una diffusione limitata. Esso è stato riprodotto, per gentile concessione dell'Editore, da «THE INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED RADIATION AND ISOTOPES», Vol. 15 - 1964, 139-149. Ulteriori copie dell'articolo debbono essere richieste a Pergamon Press Ltd. — 6 Headington Hill Hall, Oxford (England).*

*Deze overdruk is slechts voor beperkte verspreiding bestemd. Het artikel is met welwillende toestemming van de uitgever overgenomen uit „THE INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED RADIATION AND ISOTOPES“, Vol. 15 - 1964, 139-149. Meer exemplaren kunnen besteld worden bij Pergamon Press Ltd. — 6 Headington Hill Hall, Oxford (England).*

## EUR 1400.d

REPRINT

TEIL 1

PRÄZISE ABSOLUTMESSUNG DER AKTIVITÄT VON TRITIUM—I  
Wasserstoffdarstellung und Herstellung des Zählgases von A. SPERNOL und  
B. DENECKE.

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM.

Gemeinsame Kernforschungsstelle.

Forschungsanstalt Geel - Belgien.

Zentralbüro für Kernmessungen - ZBKM.

Sonderdruck aus „The International Journal of Applied Radiation and Isotopes“,  
- Band 15 - 1964 - Seiten 139-149.

Es wird eine Methode zur absoluten Bestimmung der Aktivität von tritium-  
markiertem Wasser mit einer Reproduzierbarkeit von 0,1-0,2 % und einer abso-  
luten Genauigkeit von 0,3-0,4 % im Detail angegeben. Der erste Teil der Arbeit  
behandelt die Herstellung des zu zählenden Gases, in zwei Fortsetzungen wird  
über die Konstruktion und Wirkungsweise der Zählrohre sowie über die Zählung  
und die dabei auftretenden Fehler berichtet.

---

## EUR 1400.d

REPRINT

TEIL 1

HIGH PRECISION ABSOLUTE GAS COUNTING OF TRITIUM—I  
Preparation of hydrogen and counting gas by A. SPERNOL and B. DENECKE.

European Atomic Energy Community - EURATOM.

Joint Nuclear Research Center.

Geel Establishment - Belgium.

Central Nuclear Measurements Bureau - CNMB.

Reprinted from "The International Journal of Applied Radiation and Isotopes"  
Vol. 15 - 1964 - pp. 139-149.

A method for the determination of the activity of tritiated water samples  
with a reproducibility of 0.1-0.2 % and an absolute accuracy of 0.3-0.4 % is  
described in detail. This first part contains the method of preparation of hydro-  
gen and counting gas from the water sample, a second part will contain a descrip-  
tion of the construction and operation characteristics of the internal gas counters  
used and in a third part the counting procedure and its errors will be discussed.

---

## EUR 1400.d

REPRINT

TEIL 1

HIGH PRECISION ABSOLUTE GAS COUNTING OF TRITIUM—I  
Preparation of hydrogen and counting gas by A. SPERNOL and B. DENECKE.

European Atomic Energy Community - EURATOM.

Joint Nuclear Research Center.

Geel Establishment - Belgium.

Central Nuclear Measurements Bureau - CNMB.

Reprinted from "The International Journal of Applied Radiation and Isotopes"  
Vol. 15 - 1964 - pp. 139-149.

A method for the determination of the activity of tritiated water samples  
with a reproducibility of 0.1-0.2 % and an absolute accuracy of 0.3-0.4 % is  
described in detail. This first part contains the method of preparation of hydro-  
gen and counting gas from the water sample, a second part will contain a descrip-  
tion of the construction and operation characteristics of the internal gas counters  
used and in a third part the counting procedure and its errors will be discussed.

---

## EUR 1400.d

REPRINT

TEIL 1

HIGH PRECISION ABSOLUTE GAS COUNTING OF TRITIUM—I  
Preparation of hydrogen and counting gas by A. SPERNOL and B. DENECKE.

European Atomic Energy Community - EURATOM.

Joint Nuclear Research Center.

Geel Establishment - Belgium.

Central Nuclear Measurements Bureau - CNMB.

Reprinted from "The International Journal of Applied Radiation and Isotopes"  
Vol. 15 - 1964 - pp. 139-149.

A method for the determination of the activity of tritiated water samples  
with a reproducibility of 0.1-0.2 % and an absolute accuracy of 0.3-0.4 % is  
described in detail. This first part contains the method of preparation of hydro-  
gen and counting gas from the water sample, a second part will contain a descrip-  
tion of the construction and operation characteristics of the internal gas counters  
used and in a third part the counting procedure and its errors will be discussed.



*Reprinted from*

*The International Journal of*  
**APPLIED RADIATION  
AND ISOTOPES**



**PERGAMON PRESS**

**OXFORD • LONDON • NEW YORK • PARIS**



# Präzise Absolutmessung der Aktivität von Tritium—I

## Wasserstoffdarstellung und Herstellung des Zählgases

A. SPERNOL und B. DENECKE

Zentralbüro für Kernmessungen (ZBKM) der Euratom, Geel, Belgium

(Received 12 May 1963)

Es wird eine Methode zur absoluten Bestimmung der Aktivität von tritiummarkiertem Wasser mit einer Reproduzierbarkeit von 0,1–0,2 Prozent und einer absoluten Genauigkeit von 0,3–0,4 Prozent im Detail angegeben. Der erste Teil der Arbeit behandelt die Herstellung des zu zählenden Gases, in zwei Fortsetzungen wird über die Konstruktion und Wirkungsweise der Zählrohre sowie über die Zählung und die dabei auftretenden Fehler berichtet.

### HIGH PRECISION ABSOLUTE GAS COUNTING OF TRITIUM—I PREPARATION OF HYDROGEN AND COUNTING GAS

A method for the determination of the activity of tritiated water samples with a reproducibility of 0.1–0.2 per cent and an absolute accuracy of 0.3–0.4 per cent is described in detail. This first part contains the method of preparation of hydrogen and counting gas from the water sample, a second part will contain a description of the construction and operation characteristics of the internal gas counters used and in a third part the counting procedure and its errors will be discussed.

### LE COMPTAGE ABSOLU DU TRITIUM EN PHASE GAZEUSE ET A HAUTE PRECISION—I

#### PREPARATION DE L'HYDROGENE ET DU GAZ A COMPTAGE

On décrit en détail une méthode pour mesurer l'activité des échantillons d'eau tritiée avec une reproductibilité de 0,1–0,2 pour cent et avec une précision absolue de 0,3–0,4 pour cent. Cette première partie contient la méthode de préparation de l'hydrogène et du gaz à comptage hors de l'échantillon d'eau, une deuxième partie contiendra une description de la construction et de la caractéristique de fonctionnement des compteurs à gaz internes employés et dans une troisième partie on discutera le processus du comptage et les erreurs qu'il comporte.

### ВЫСОКО-ТОЧНЫЙ АБСОЛЮТНЫЙ ГАЗОВЫЙ СЧЕТ ТРИТИЯ—I ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДОРОДА И СЧЕТНОГО ГАЗА

Подробно описан метод, для определения активности проб насыщенной тритием воды, с воспроизводимостью в 0,1–0,2% и абсолютной точностью до 0,3–0,4%. Эта первая часть содержит описание метода приготовления водорода и счетного газа из пробы воды. Во второй части будут описаны конструкции и операционные характеристики употребляемых счетчиков с внутренним газовым источником, а в третьей части будут разобраны процедура счета и ошибки встречающиеся в ней.

## 1. EINLEITUNG, AUSGANGSSUBSTANZ, AUSWAHL DER ZÄHLMETHODE UND DES VERFAHRENS ZUR ZÄHLGASHERSTELLUNG

Die zahlreichen aus der Literatur bekannten Verfahren zur Absolutmessung der Aktivität von Tritium<sup>(1-13)</sup> erreichen meist keine sehr hohe Präzision. Daher wird in drei aufeinanderfolgenden Arbeiten ein Präzisionsverfahren im Detail beschrieben, das eine Reproduzierbarkeit (mittlere Schwankung der Einzelmessung) von 0,1 bis 0,2 Prozent und eine absolute Genauigkeit von 0,3 bis 0,4 zu erreichen gestattet.

Bei den meisten Anwendungen des Tritiums in Forschung und Industrie fällt dieses in Form von tritiummarkiertem Wasser an oder kann leicht in Wasser übergeführt werden. Daher wird unser Eichverfahren auf tritiiertes Wasser als Ausgangssubstanz beschränkt.

Die bekannten und möglichen Verfahren zur Messung der Aktivität von tritiummarkiertem Wasser unterscheiden sich in der Zählmethode und in der Art der Aufbereitung des Wassers zu einer geeigneten Zählsubstanz. Von den bekannten Zählmethoden dürfte sich zur Zeit zu einer präzisen Messung nur das Internal-Gas-Zählrohr<sup>(14-23)</sup> und die Ionisationskammer eignen. Mikrokalorimetrische Messungen sind nur bei hohen Aktivitäten möglich,<sup>(24,25)</sup> Liquid- und Gas-Szintillationsverfahren dürften wegen der geringen Ansprechwahrscheinlichkeit eine geringere Präzision liefern und External-Gas-Zählrohre geben zu grosse Absolutfehler. Sowohl bei der Internal-Gas-Zählrohr- als auch bei der Ionisationskammer-Methode muss die zu messende Substanz in ein Gas umgewandelt und müssen Korrekturen in der Grössenordnung von 10 Prozent an den direkten Messergebnissen angebracht werden. Soweit und auch bezüglich des Messaufwands sind die beiden Methoden gleichwertig, jedoch dürfte die Ermittlung der notwendigen Korrekturen beim Gaszähler (bei kleinen Zerfallsenergien) leichter sein als bei der Ionisationskammer.<sup>(26-29)</sup> Somit ist die Auswahl des Gaszählrohres als des für Präzisionsmessungen geeignetsten Zählverfahrens recht eindeutig. Der Proportionalbereich ist hierbei dem Geiger-Müller-Bereich vorzuziehen, und zwar entscheidend wegen der geringeren Totzeit, aber auch wegen der Möglichkeit einer

Korrektur der Ansprechwahrscheinlichkeit und wegen der möglicherweise geringeren Gasadsorption.<sup>(30-32)</sup> Jedoch sind Kontrollmessungen im GM-Bereich wegen der vom Proportionalbereich verschiedenen Fehler immer angebracht und gut möglich<sup>(15)</sup>.

Das geeignetste Verfahren zur Zählgasdarstellung ist nicht so eindeutig feststellbar wie das geeignetste Zählverfahren. Die direkte Messung von Wasserdampf im Gaszähler ist nur schlecht bei kleinem Wasserdruck (einige Torr) oder bei höheren Temperaturen möglich.<sup>(15,33-38)</sup> Daher muss das tritiierte Wasser immer zu einem geeigneten Zählgas umgearbeitet werden. Hierzu ist eine grosse Anzahl bereits erprobter Verfahren bekannt. Von diesen Verfahren gestattet nur die Umwandlung des Wassers in Wasserstoff eine quantitative Ausbeute an Tritium, bei der Isotopieeffekte ausgeschlossen sind. Hier wurde daher das wohl einfachste der bekannten Verfahren zur Wasserstoffdarstellung aus Wasser, die von DUBBS<sup>(39)</sup> als Mikromethode verwendete Reduktion mit Zink in einem Schritt, genau untersucht, zu einem Präzisionsverfahren entwickelt und für alle Zählgasdarstellungen verwendet. Da der dargestellte Wasserstoff kein Proportionalzählrohrgas ist, wird er mit einem geeigneten Gas gemischt und kann dann gezählt werden.

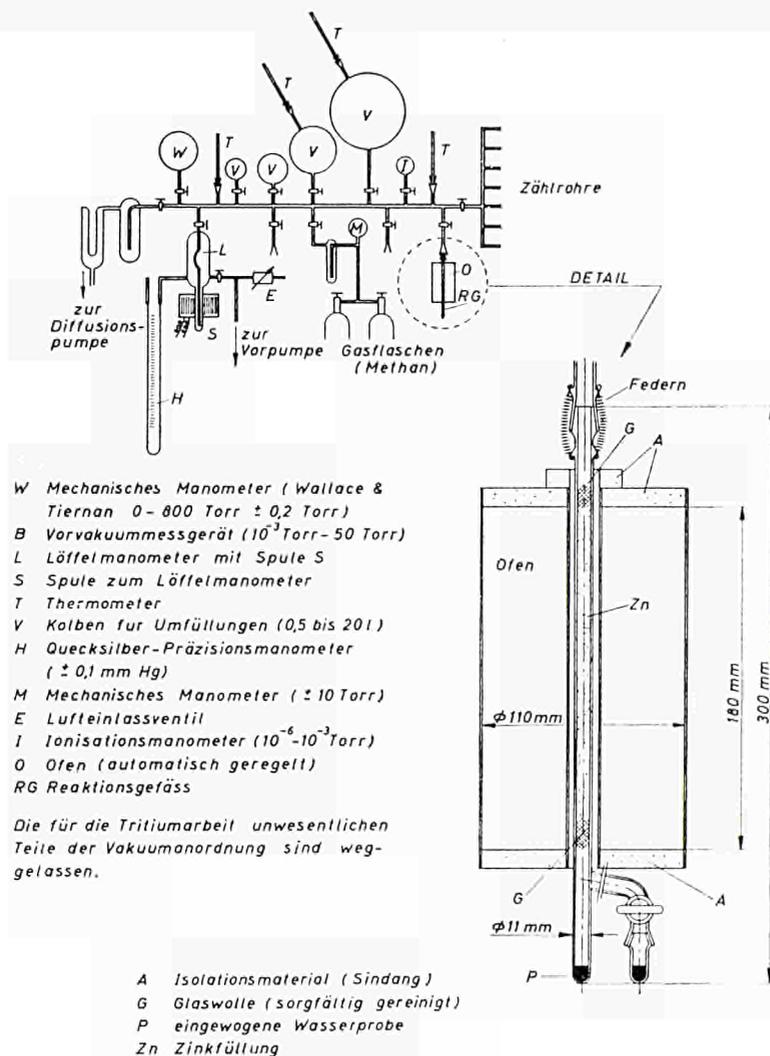
## 2. WASSERSTOFFDARSTELLUNG UND HERSTELLUNG DES ZÄHLGASES

### 2.1 Experimentelle Methode, Auswahl des Zinkpulvers

Bei dem zur Wasserstoffdarstellung verwendeten, auf die g-Skala umgestellten und verbesserten Verfahren von DUBBS<sup>(17,22,39-41)</sup> wird das zu untersuchende Wasser mit Zink (Schmelzpunkt 419°C) bei etwa 400°C in einem Schritt quantitativ zu Wasserstoff reduziert. Die Wasserprobe (hier meist 0,5 g und mindestens 0,1 g) wird in ein Reaktionsgefäss mit oder ohne "Verzweigung" (Abb. 1) vorsichtig, unter Vermeidung jeder Tropfenbildung an der Wand des Gefässes einpipettiert und gewogen. Danach werden in das Reaktionsgefäss etwa 10 g Zinkpulver, zwischen zwei sauberen Glaswollestopfen, eingefüllt, und das gefüllte Reaktionsgefäss wird an eine normale Hochvakuumapparatur

( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Torr) (Abb. 1) angeschlossen. Die Wasserprobe wird anschließend durch ein äußeres Trockeneisbad mit konstantem Niveau eingefroren, worauf—nach mindestens 5 Minuten—das Reaktionsgefäß evakuiert und der es umgebende Ofen angeheizt werden kann. Nach etwa 1 Stunde Ausheizens der Zinkfüllung im Vakuum bei maximal  $400^{\circ}\text{C}$  wird die Hochvakuumpumpe von der Apparatur getrennt, die Trockeneiskühlung entfernt und die Wasserprobe durch ein Wasserbad langsam (abhängig

von der Art und Körnung des Zinkpulvers) erwärmt. In etwa 1 Stunde ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Filter ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) oder Kühlfallen im Wasserstoffweg erwiesen sich als überflüssig. Der Ablauf der Reaktion kann an dem Wasserstoffdruck in der Apparatur verfolgt werden (Abb. 2), aus dem auch die Ausbeute experimentell bestimmt wird. Das in einem Kolben (wahlweise 0,1 bis 20, meistens 5 liter) angesammelte Gas wird nach Ende der Reaktion mit sauberem Methan auf einen Druck



Der Ofen ist so gewickelt, dass die Temperatur überall etwa konstant ist.

ABB. 1. Verwendete Apparatur und Reaktionsgefäß mit Ofen.

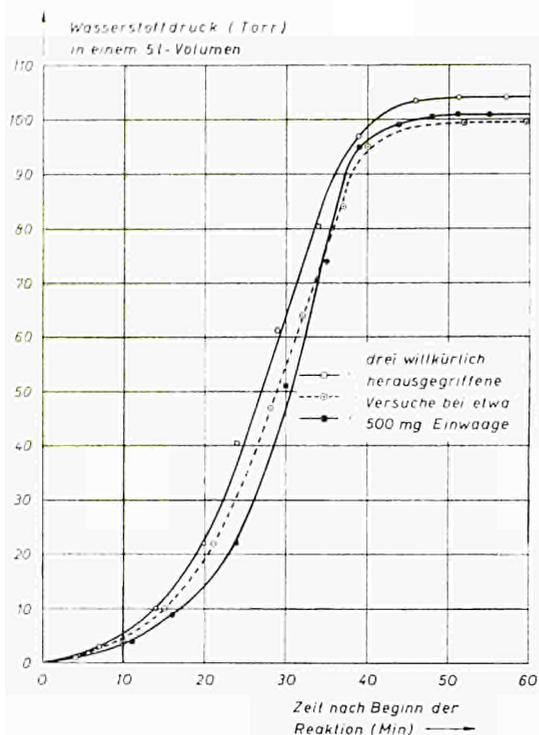


Abb. 2. Gasdruck im Verlauf einer Wasserstoffdarstellung.

aufgefüllt, der bei der späteren Füllung in den Zählrohren den gewünschten Zählgasdruck (meist 60 oder 50 cm Hg) ergibt. Nach Durchmischung der Gase mit einem Magnetrührer erfolgt die Füllung der Zählrohre und die Zählung. Da die angegebene Art der Zählgasherstellung 0,1 Prozent genau durchführbar ist und da das Gas bei dieser Methode keinen Kontakt mit Quecksilber bekommt (s. w. u.), wurde die Verwendung anderer nicht quecksilberfreier Methoden (Toeplerpumpe, Gasbürette) nach einiger Zeit aufgegeben. Die lange Dauer von etwa 3 Stunden einer gesamten Messung ist ein gewisser Nachteil der Methode und beschränkt ihre Anwendung auf Präzisionsmessungen.

Die Wahl des für die Reduktion verwendeten Zinks ist kritisch. Zinkgranulat mit einer Körnung von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser der Teilchen liefert die besten Ergebnisse. Bei feinerer Körnung verbackt das Zink (jedenfalls Zink ohne Zusätze) und verstopft das Reaktionsgefäß, bei gröberer Körnung reagiert nur ein Teil des Wassers. Bei der Korngröße von 0,1

bis 0,2 mm wird für eine vollständige Reaktion nur die etwa 1,5 fache stöchiometrische Zinkmenge benötigt, bei einer Korngröße von 0,5 bis 1 mm etwa das Zehnfache davon. Von den käuflich erhältlichen Zinkpulvern eignet sich das von Riedel/de Haen angebotene für unser Verfahren, obwohl seine Körnung beinahe zu fein ist. Die Zinkfüllung des Reaktionsgefäßes wird oben und unten mit einem gut gereinigten Glaswattestopfen festgehalten; Asbest (DUBBS) kann dafür nicht verwendet werden, da es lange und stark ausgast. Die Schnelligkeit der Reaktion kann durch Zusätze zum Zink (NiO u.a.<sup>(9,40,42-44)</sup>) kontrolliert werden, störende Wasseradsorption am Zink kann durch Ausheizen befriedigend beseitigt werden, Hydridbildung und Reduktion des ZnO tritt nach unseren Untersuchungen nicht messbar auf, ebenso wird kein messbarer Volumenbruchteil des Wasserstoffs im Zink zurückgehalten (s. aber 2.3.).

## 2.2 Fehler bei der Einwaage zur Wasserstoffdarstellung

Mögliche Fehler bei der Einwaage sind: Ungenauigkeit der Waage, Schwankungen des Gewichts des Reaktionsgefäßes zwischen den Wägungen, Kondensation und Verdampfung von Wasser im Reaktionsgefäß zwischen der Wägung des leeren Gefäßes und dem Einsetzen des gefüllten in die Vakuumapparatur, Kondensation von Wasser im Reaktionsgefäß in der Vakuumapparatur (vor allem beim Einfrieren der Wasserprobe), Verdampfen von Wasser aus dem Reaktionsgefäß beim Ausheizen des Zinks im Vakuum und vorzeitige Reaktion des Wassers oder Wasserdampf der Probe mit der Zinkfüllung des Reaktionsgefäßes (einschliesslich der das Zink begrenzenden Stopfen und aller möglichen Verunreinigungen).

Die Genauigkeit der verwendeten Waage (Sartorius-Selecta-Semimicro) ist besser als  $\pm 25 \mu\text{g}$  (mittlere Schwankung der Einzelmessung) was für unsere Messungen gerade ausreicht.

Da das Gewicht der veränderlichen Wasserhaut auf dem Reaktionsgefäß aus Glass schon von der Grössenordnung 10 mg ist, muss die Schwankung des Gewichts des Reaktionsgefäßes während des Füllvorgangs genau untersucht werden. Eine Einwaage (Wägung des leeren

Reaktionsgefässes, Einpipettieren der Wasserprobe, Wägung des gefüllten Gefässes) dauert weniger als 10 Minuten. In diesem Zeitraum, in dem Änderungen des Gewichts des Reaktionsgefässes das Ergebnis der Einwaage allein beeinflussen können, ist dieses Gewicht auf  $\pm 30 \mu\text{g}$  konstant, wie etwa 60 Wägungen verschiedener Reaktionsgefässe im Abstand von etwa 10 Minuten unter verschiedenen Bedingungen als mittlere Schwankung der Einzelmessung ergaben. Bei Reinigung des Reaktionsgefässes mit Methanol reduziert sich dieser Wert noch um etwa  $5 \mu\text{g}$ . Diese Gewichtsschwankungen des Reaktionsgefässes sind ohne Einfluss auf die Messgenauigkeit.

Nicht für normale Messungen, aber für spezielle Untersuchungen ist noch wichtig, wie sich das Gewicht des Reaktionsgefässes über längere Zeiten und bei verschiedenen Vorgängen während einer Messung (Heizen, Kühlen, Evakuieren) ändert. Hierzu ergab sich aus etwa 35 Wägungen im Abstand von 1 bis 100 Stunden unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) eine mittlere Schwankung des Gewichts des Reaktionsgefässes von  $\pm 130 \mu\text{g}$ . Der grosse Unterschied zu dem Ergebnis für kurze Zeiten kann darauf beruhen, dass die Einstellung einer Wasserhaut auf einem Reaktionsgefäss 1–3 Stunden und eine Änderung entsprechend lange dauert. Beim Ausheizen im Vakuum (vor Beginn der Reaktion) wird die gesamte Wasserhaut innen und der grösste Teil aussen entfernt. Für diese Wasserhaut ergaben etwa 20 Messungen im Mittel  $10 \text{ mg} \pm 50 \text{ Prozent}$  (mittlere Schwankung der Einzelmessung). Nach etwa 2 Stunden Aufenthalt an normaler Laborluft nehmen die Reaktionsgefässe nach allen hier vorkommenden Prozeduren ihr altes Gewicht auf  $0 \pm 1 \text{ mg}$  (mittlere Schwankung aus etwa 30 Messungen) wieder an. Reaktionsgefässe aus Quarz oder Metall können bessere Eigenschaften als die aus Glas haben, sind aber bisher nicht verwendet worden.

Für die präzise Bestimmung der Einwaage ist weiter wichtig, dass kein Wasser aus dem Reaktionsgefäss nach der Wägung verdampft oder in diesem kondensiert (letzteres ist nur für die Gesamtwassereinwaage, nicht für die Einwaage der tritiierten Wasserprobe wichtig). Etwa 20 Messungen unter verschiedenen äusseren Bedingungen ergaben einen Wasserverlust im offenen

Reaktionsgefäss von  $4 \pm 2 \mu\text{g}/\text{min}$ . Bei einer maximalen Dauer der Zinkfüllung von 10 Min ergibt das einen Verlust von  $40 \mu\text{g}$ . Da das Reaktionsgefäss nach jeder Benutzung sofort mit einem fettfreien Stöpsel verschlossen wird, ist der wirkliche Fehler noch kleiner. Daher wurde darauf verzichtet, die eingewogene Wasserprobe sofort nach der Wägung einzufrieren, zumal dann eine erhebliche Menge Wasser (maximal bei etwa 10 Messungen  $300 \mu\text{g}$  in 10 Min) zusätzlich im Reaktionsgefäss kondensieren und die Ausbeutebestimmung erschweren kann.

Die Kondensation von zusätzlichem Wasser im Reaktionsgefäss bei Einfrieren der Probe in der Vakuumapparatur ist erheblich, da nicht nur das in dem etwa 15 ccu grossen Volumen des Reaktionsgefässes und anschliessenden Teiles der Vakuumapparatur enthaltene Wasser (etwa  $0,2 \text{ mg}$  bei 50 Prozent Luftfeuchtigkeit), sondern auch an Zink adsorbiertes Wasser im gekühlten Teil des Gefässes kondensieren kann. Etwa 10 Messungen ohne Wasserprobe mit oder ohne Zink, die unter gleichen Bedingungen wie normale Messungen durchgeführt wurden, ergaben, dass  $0,6 \pm 0,3 \text{ mg}$  in den Reaktionsgefässen mit Zinkfüllung und etwa die Hälfte davon in Reaktionsgefässen ohne Zinkfüllung kondensiert waren. Hierbei ist die Kühlzeit ohne Einfluss, wenn mindestens 5 Minuten lang eingefroren wird. Als Kühlmittel wurde immer Trockeneis-Aceton-Gemisch verwendet; bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist die Kondensation erheblich grösser (Sauerstoffkondensation), so dass diese nur versuchsweise durchgeführt wurde.

Die wesentliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der Einwaage ist die Verdampfung aus der eingefrorenen Wasserprobe während des Zinkausheizens im Vakuum. Etwa 10 Messungen ohne Zink und etwa 5 Messungen mit Zink (Ausbeutebestimmung) mit 1–8 Stunden Heizen und Evakuierung ergaben einen Wasserverlust von  $5 \pm 3 \mu\text{g}/\text{min}$  (Abb. 3). Damit ist dieser Fehler bei den normalen Messungen, bei denen das Ausheizen etwa 1 Stunde dauert, kleiner als  $-0,3 \pm 0,2 \text{ mg}$ . Für sehr genaue Messungen kann der Fehler durch Verdampfung noch reduziert werden, wenn das tritiummarkierte Wasser sofort nach der Einwaage eingefroren und mit einer Schicht reinen Wassers abgedeckt wird. Dabei muss aber auf eine Kontrolle der

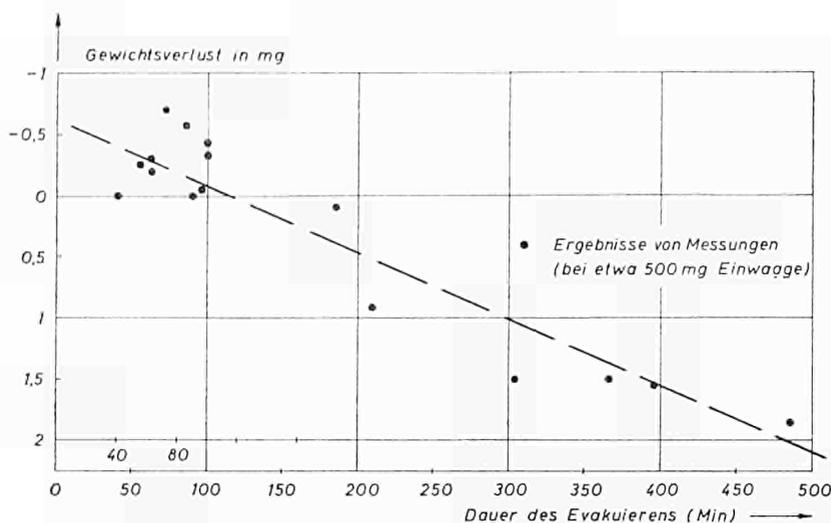


Abb. 3. Verdampfung aus der eingefrorenen Wasserprobe beim Evakuieren.

Ausbeute über den Wasserstoffdruck verzichtet werden, was bei Routinemessungen unangenehm ist. Die Ergebnisse zur Kondensation und Verdampfung in der Vakuumapparatur wurden durch Messungen mit einem Reaktionsgefäß, bei dem sich zwischen der Wasserprobe und der Zinkfüllung ein Hahn befand, kontrolliert und größenordnungsmässig bestätigt.

Ein weiterer Fehlereffekt, vorzeitige Reaktion der Wasserprobe zwischen Zinkeinfüllung und Ende des Ausheizens (Evakuierens), wurde durch Messung des Gasdrucks in einem 200 cm<sup>3</sup> grossen Volumen, in das 50 g des verwendeten Zinks und 50 g Wasser eingefüllt worden waren, untersucht. Nach einer Stunde stellte sich ein Druck von maximal 3 Torr ein, nach 50 Stunden ein Druck von etwa 60 Torr. Danach hat nach einer Stunde etwa 0,01 mg Wasser pro Gramm Zink schon bei Zimmertemperatur reagiert, was bei 10 g Zinkfüllung in unseren Reaktionsgefässen etwa 0,1 mg Wasser der Probe entspricht. Dieser Wert ist nur ein extrem hoher Grenzwert für unser Verfahren, da bei diesem Zink und Wasser nicht gemischt werden. Jedoch geht aus der Untersuchung hervor, dass die Einfüllung des Zinks nicht zu lange vor Beginn der Reaktion durchgeführt werden darf und dass das Herabfallen von Zink in die Wasserprobe verhindert werden soll.

Der Gesamtfehler bei der Einwaage kann durch Zusammenzählen der oben untersuchten Einzelfehler ermittelt und experimentell kon-

trolliert werden. Hierbei gilt das exakte Resultat nur für unsere spezielle Apparatur (Zinksorte, Volumina des Reaktionsgefässes und der Vakuumapparatur, Ofenart usw.), jedoch sollte die Größenordnung der Fehler für jede Anordnung der beschriebenen Art gelten. Zählt man alle oben angegebenen systematischen Einzelfehler und ihre Schwankungen zusammen (2 Wägungen, Verdampfung aus dem offenen Reaktionsgefäß, Verdampfung im Vakuum), so ergibt sich für die Einwaage aktiven Wassers ein Gesamtfehler von  $-0,34 \pm 0,20$  mg (für die Schwankungen wird immer die Wurzel aus der Summe der Quadrate der Einzelschwankungen verwendet). Für die Gesamteinwaage von Wasser ergibt sich, da hier noch die Kondensation beim Einfrieren mitzählt, ein totaler Fehler von  $+0,26 \pm 0,36$  mg (Einwaage im allgemeinen 500 mg). Eine empirische Kontrolle der Veränderungen des Gewichts der eingewogenen Wasserprobe während der gesamten Prozedur allein ist nur größenordnungsmässig möglich, und zwar wenn das Reaktionsgefäß mit Wasserprobe nach Durchführung des gesamten Verfahrens ohne Entfernung der Kühlung, also ohne Reaktion, wiedergewogen wird. Es ergibt sich aus 5 Messungen, dass das Reaktionsgefäß mit Wasserprobe sein altes Gewicht nach der gesamten Prozedur ausser der Reaktion innerhalb derselben Schwankungen ( $\pm 1$  mg) wieder annimmt, wie sie bei einem leeren Reaktionsgefäß unter den gleichen

Bedingungen auftreten (s.o.). Der Gesamtfehler muss also auch danach wesentlich kleiner als  $\pm 1$  mg sein.

### 2.3 Fehler bei der Reaktion

Mögliche Fehlereffekte bei der Wasser-Zink-Reaktion sind: Unvollständige Reaktion, d.h. Wasserdurchgang durch das Zink oder Bindung von Wasserstoff im Zink, Isotopieeffekte, Adsorption von Wasserstoff in der Vakuumapparatur und, falls die Ausbeute der Reaktion aus der Messung des Drucks des entstandenen Wasserstoffs bestimmt wird, Gasbildung aus dem Zink, Ungenauigkeiten in der Messung der Drucke, Volumina und Temperaturen sowie Undichtigkeit der Vakuumapparatur und Lufteinschluss in der eingefrorenen Wasserprobe.

Die Vollständigkeit der Reaktion wurde hier geprüft durch: versuchsweises Durchleiten des Reaktionsgases durch gekühlte oder mit Phosphorpentoxyd gefüllte Gasfallen und durch entsprechende Druckmessung, durch massenspektroskopische Untersuchung\* des Reaktionsgases und durch Druckmessungen. Die beiden ersten Verfahren ergaben, dass weniger als 0,01 Prozent Wasser im Reaktionsgas vorhanden war, die Druckmessungen ergaben, dass die Ausbeute innerhalb der Messfehler von etwa 0,2 Prozent quantitativ war. Diese hohe Ausbeute kann nur erreicht werden, wenn die Temperatur des Wasserbades bei der Reaktion entsprechend dem Körnigkeitsgrad des Zinks gewählt wird. Bei sehr grobem Zink darf die Temperatur der Wasserprobe nur so hoch sein, dass der Wasserdampfdruck nur wenig höher als der Wasserstoffdruck ist, bei feinem Zink muss die Temperatur viel höher gewählt werden, wenn die Reaktion nicht viele Stunden dauern soll.

Isotopieeffekte<sup>(15,45-48)</sup> können bei unvollständiger Reaktion, Restsorption im Zink, Verdampfung aus der Wasserprobe und Adsorption an Gefäßwänden auftreten. Nur die ersten beiden Effekte können zu hohen Fehlern führen, da hier ein sehr hoher Anreicherungsgrad des Tritiums vorliegen kann. Zunächst wurde der

\* Die verschiedenen massenspektroskopischen Untersuchungen sind von der Massenspektrometer-Gruppe des ZBKM unter Leitung von Herrn Debus durchgeführt worden, wofür wir sehr danken.

Isotopieeffekt bei der Reaktion gemessen, und zwar durch Unterbrechung der Reaktion nach etwa jeweils 25 Prozent der Gasentwicklung und Messung der spezifischen Aktivität des Reaktionsgases. Dabei wurden mit verschiedenen Zinkpulvern verschiedene Resultate erhalten. Bei älteren Messungen mit relativ grobem Zinkpulver (Merck—wird seit einigen Jahren nicht mehr hergestellt) war der Tritiumgehalt der Reaktionsgase der verschiedenen Teilreaktionen innerhalb der damaligen Messgenauigkeit von 2 Prozent konstant<sup>(49,50)</sup>. Bei neueren Messungen mit dem feineren Zinkpulver von Riedel/de Haen war die spezifische Aktivität der Reaktionsgase bei dem 1., 2., 3. bzw. 4. Viertel der Reaktion etwa 6 Prozent geringer, 3 Prozent geringer, 1 Prozent höher bzw. 7 Prozent höher als die mittlere Aktivität bei vollständiger Reaktion. Da dieser Effekt, den wir wegen starken Abhängigkeit von der Zinkkörnung<sup>(51,52)</sup> weiter eingehend untersuchen, erhebliche Fehler verursachen kann, wurde früher mit einem Durchflusszähler die Aktivität des Zinks nach der Reaktion gemessen. Es ergab sich bei dem damals benutzten Merck-Zinkpulver eine Restaktivität von weniger als 0,1 Prozent. Bei dem neuen feineren Zinkpulver wurden wieder dazu widersprechende Ergebnisse gefunden. Diese Messungen mit dem neuen Zink wurden mit Reaktionsgefäßen gemacht, die sich unten verzweigen und nach einer normalen Reaktion aus dem linken Teil die Fortsetzung der Reaktion mit sauberem Wasser aus dem rechten Teil erlauben. Aus etwa 10 Messungen dieser Art ergab sich, dass im Mittel  $0,25 \pm 0,10$  Prozent Tritium im Zink zurückgehalten werden.

Die Adsorption an dem Glas der Vakuumapparatur und an Hahnfett ist bei vergleichbaren Oberflächen—eine Größenordnung geringer als die Adsorption an den Metallwänden der Zählrohre und daher hier noch vernachlässigbar. Jedoch sollen die gleichen Glasvolumina nicht für Tritiumaktivitäten verschiedener Größenordnung gebraucht werden, da dann entscheidende Fehler bei der Aktivitätsbestimmung auftreten können.<sup>(14,53)</sup>

Zur Gasbildung aus dem Zink zeigt die Abb. 4 einige Ergebnisse von Messungen ohne Wassereinwaage. Aus insgesamt etwa 10 Messungen dieser Art sowie aus fünf differentiellen

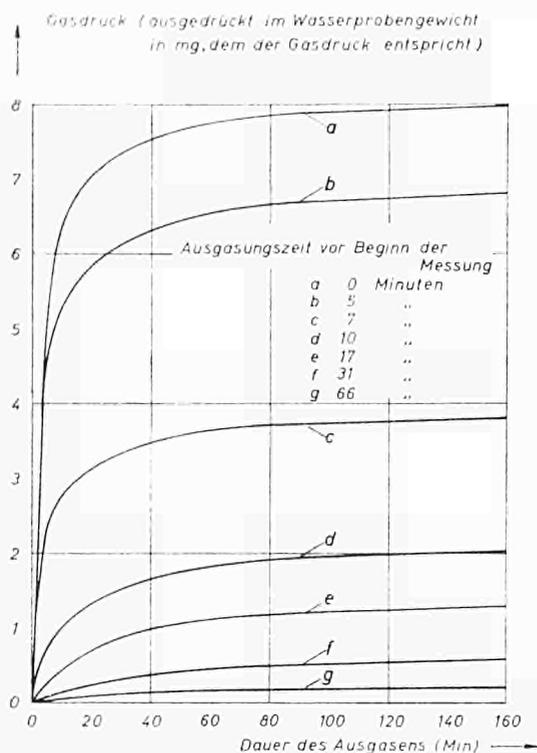


Abb. 4. Gasdruck beim Ausgasen von Zinkfüllungen.

Messungen des aus dem Zink bei 400°C und Drucken von  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  Torr (pro Zeiteinheit) herauskommenden Gases ergibt sich, dass die Ausgasung nach etwa 2-3 Stunden unmessbar wird und dass nach einer Stunde Ausheizens maximal noch eine 0,3 mg Wasser äquivalente Restgasmenge abgegeben wird. Dies ist der bei uns übliche maximale Fehler, da die Ausgasung hier im allgemeinen 1 Stunde durchgeführt wird. Die Untersuchung der Zinkausgasung ergibt eindeutig, dass eine Ausgasung des Zinks (bei 400°C) notwendig ist, wenn die aus dem Zink entstehende Gasmenge, die bis zu 10 mg Wassereinwaage äquivalent sein kann, die Kontrolle der Ausbeute durch Druckmessungen nicht unmöglich machen soll.

Die experimentelle Ausbeutebestimmung wird neben der Gasbildung aus dem Zink auch noch durch die Messung der Drucke, Volumina und Temperaturen beeinflusst, da diese in die Ausbeuteberechnung direkt eingehen. Die Druckmessung erfolgt quecksilberfrei auf  $\pm 0,1$  Torr genau mittels eines Quarzmanometers

nach Bodenstein, das als Nullinstrument gegen ein  $\pm 0,05$  Torr genaues Quecksilbermanometer geschaltet ist\*. Da die verwendeten Gasdrücke immer grösser als 100 Torr sind, ergibt sich also bei der Druckmessung ein Fehler kleiner als 0,1 Prozent. Die Volumina der Vakuumapparatur sind durch Auswägen mit Wasser auf  $\pm 0,02$  Prozent bekannt. An dem Volumen, in das die Wasserstoffdarstellung erfolgt, wird eine Korrektur auf die Temperatur des Reaktionsgefässes angebracht, die die Ungenauigkeit bei diesem Volumen auf  $\pm 0,06$  Prozent erhöht. Die Temperaturmessung, die bei der gewünschten Präzision unbedingt notwendig ist, wird zur Zeit mit Präzisionsthermometern auf  $\pm 0,2^\circ$  C durchgeführt\*, was einen Fehler von  $\pm 0,06$  Prozent verursacht. Weitere Effekte, die Fehler in der Ausbeutebestimmung verursachen können, sind Undichtigkeit der Vakuumapparatur und Lufteinschluss in der Wasserprobe. Die Undichtigkeit der Vakuumapparatur ist maximal zu  $3 \times 10^{-5}$  Torr  $\times$  liter pro Sekunde bei etwa  $10^{-5}$  Torr gemessen worden. Dadurch gelangt bei einer maximal 100 Minuten dauernden Arbeit weniger als 0,05 Torr Luft in ein 5-l-Vol der Vakuumapparatur, was bei den verwendeten Drucken maximal  $+0,05$  Prozent  $\pm 0,03$  Prozent Fehler verursacht. Massenspektroskopische Untersuchung der Reaktions- und Zählgase bestätigt diese Größenordnung der Undichtigkeit. Auf Grund dieser Ergebnisse und direkter Untersuchung haben wir darauf verzichtet, die Wasserprobe vor der Reaktion zu entgasen<sup>(12)</sup>. Die massenspektroskopische Untersuchung ergab darüber hinaus, dass der Fremdgasgehalt im Reaktionsgas maximal 0,10 bis 0,15 Prozent betrug, wovon 80 bis 90 Prozent Luft war.

Zusammenfassend ergibt sich, dass alle Fehlereffekte bei der Reaktion, die die Einwaage beeinflussen, bei unseren Messbedingungen vernachlässigbar (kleiner 0,1 Prozent) sind. Daher kann für die Ausbeute immer 1,00

\* Die metrologische Gruppe des ZBKM unter Leitung von Herrn Moret hat für uns ein Löffelmanometer mit direkter Ablesung über einen Differentialtrafo gebaut, das 0,01 Torr zu messen gestattet; ebenso sind Widerstandsthermometer mit  $0,02^\circ$  C Genauigkeit gebaut worden, die demnächst in Gebrauch genommen werden. Wir danken für diese Hilfe.

angenommen werden. Andererseits ist die experimentelle Bestimmung der Ausbeute aus dem Druck des Reaktionsgases (bei bekannten Volumina und Temperaturen) zur Kontrolle des Vorgangs unbedingt sinnvoll. Die Genauigkeit dieser experimentellen Ausbeutebestimmung lässt sich nur aus der empirischen Schwankung von Einwaage und Ausbeute zusammen kontrollieren. In diesem Fall kommt aus den Untersuchungen der Einzelfehler zu dem aus der Einwaage erhaltenen Fehler von  $+0,26 \pm 0,36$  mg noch ein Fehler aus der Zinkausgasung von  $+0,3 \pm 0,2$  mg und weitere Fehler aus der Ungenauigkeit der Druckablesung, der Volumina und der Temperaturmessung von  $\pm 0,1$  Prozent, 0,06 Prozent und 0,06 Prozent sowie aus der Undichtigkeit der Vakuumapparatur und Lufteinschluss in der Wasserprobe von  $+0,05 \pm 0,03$  Prozent. Bei 500 mg Einwaage resultiert als Gesamtfehler  $0,1 \pm 0,15$  Prozent. Mit diesem Fehler lässt sich die experimentelle Reproduzierbarkeit der Wasserstoffdarstellung vergleichen. Wir erhalten bei den letzten etwa 50 Messungen eine über den Druck gemessene Ausbeute von  $1,0013 \pm 0,15$  Prozent (Mittelwert und mittlere Schwankung der Einzelmessung). Dies passt sehr gut mit dem oben aus den Einzelfehlern ermittelten Gesamtfehler zusammen. Der Fehler in der dargestellten Aktivität muss noch erheblich geringer sein.

#### 2.4 Fehler bei der Herstellung des Zählgases aus dem dargestellten Wasserstoff

Bei der Zählgasherstellung aus dem dargestellten Wasserstoff und der Zählrohrfüllung können Fehler auftreten: durch nichtausreichende Durchmischung oder Entmischung der verschiedenen Zählgaskomponenten<sup>(54)</sup>, Adsorption und bei der Berechnung der Mischungsverhältnisse und Verdünnungsfaktoren aus den gemessenen Gasdrucken.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Mischung der Gase bei der Zählgasherstellung (mit und ohne Magnetrührer) zeigt die Tab. 1. Hier ist die Füllung eines etwa 0,5 l grossen Zählrohres aus einem 5 l grossen Volumen der Vakuumapparatur unter verschiedenen Mischungsbedingungen wiederholt. Die Ergebnisse zeigen, dass 5 min Rührung sicher ausreicht, um Mischungsfehler auszuschliessen. Dagegen

kann kürzere Rührung schon zu Mischungsfehlern führen, die aber vor allem erheblich werden können, wenn nicht gerührt wird und schon bald nach dem Zusammenbringen der Zählgase die Zählrohrfüllung erfolgt. Auch ohne Rührung können Füllungen mit weniger als 0,5 Prozent Fehler vorgenommen werden, wenn nach dem Zusammenbringen der Gase etwa 1/2 Stunde gewartet wird. Entmischung bei schneller Füllung eines evakuierten Volumens und bei langem Aufenthalt einer Wasserstoff-Methan-Mischung in einem Volumen ohne Rührung treten nach unseren Untersuchungen nicht (innerhalb der Messgenauigkeit von 0,2 bis 0,3 Prozent) auf, jedoch ziehen wir bei unseren Messungen immer Rührung mit dem Magnetrührer vor jeder Umfüllung von Gasgemischen sicherheitshalber vor.

Bei Mischungen, Verdünnungen und Füllungen wird die jeweilige Gasmenge aus den gemessenen Gasdrucken ermittelt. Die dabei auftretenden Fehler sind Ungenauigkeit in der Messung von Druck, Volumen und Temperatur, Undichtigkeit in der Vakuumapparatur, Temperaturänderungen infolge Joule-Thomson-Effekts und Fehler bei der Berechnung (Gasgleichung). Die Ungenauigkeiten in der Messung von Druck, Volumen und Temperatur sind schon im Kap 2.3 besprochen, ebenso die Undichtigkeit der Vakuumapparatur. Die resultierenden Fehler sind alle kleiner 0,1 Prozent. Die präzise Temperaturmessung an vielen Punkten unserer Vakuumanordnung ermöglicht es auch, Erwärmungen bei Umfüllungen infolge Joule-Thomson-Effekts, die z.B. bei Füllung eines evakuierten Volumens aus einer Methanstahlflasche mit 150 Atm viele Grade betragen können, unter Kontrolle zu halten und eventuell zu korrigieren. Alle Mischungs- und Verdünnungsfaktoren wurden mittels der idealen Gasgleichung ermittelt, da die Verwendung der Van der Waals-Gleichung bei Methan nur zu 0,002 Prozent anderen Werten führt und bei Wasserstoff noch geringere Unterschiede ergibt.

Aus den angegebenen Einzelfehlern lässt sich der Gesamtfehler bei den verschiedenen Arbeiten mit den Gasen angeben. Zum Beispiel ist der Gesamtfehler einer normalen Zählgasherstellung und Zählrohrfüllung (ohne weitere Verdünnungen oder Mischungen) +

TABELLE 1. Einige experimentelle Resultate zur Durchmischung von Wasserstoff und Methan bei der Zählgasherstellung\*

Nr.	Mischungsart	Rührzeit	Mischzeit (ohne Rühren)	Abweichung der Zählrate vom theor. Wert
1.	mit Rührung	1 Min	—	-0,6%
2.	mit Rührung	5 Min	—	+0,1%
3.	mit Rührung	15 Min	—	-0,15%
4.	ohne Rührung	0	5 Min	-4,7%
5.	ohne Rührung	0	20 Min	-0,1%
6.	ohne Rührung	0	10 Std	+0,3%
7.	mit Rührung	1 Min	—	-0,77%
8.	mit Rührung	1 Min	—	-0,20%
9.	mit Rührung	5 Min	—	-0,45%
10.	mit Rührung	5 Min	—	-0,22%
11.	mit Rührung	15 Min	—	-0,56%
12.	mit Rührung	15 Min	—	+0,01%
13.	mit Rührung	15 Min	—	-0,01%
14.	mit Rührung	15 Min	—	0%
15.	ohne Rührung	0	4 Min	-0,55%
16.	ohne Rührung	0	3 Min	-0,51%
17.	ohne Rührung	0	15 Min	-0,17%
18.	ohne Rührung	0	20 Min	-0,02%
19.	ohne Rührung	0	15 Std	-0,11%
20.	ohne Rührung	0	15 Std	-0,49%

\* Es wurde in allen Messreihen ein 5 l. grosses Volumen aus zwei 20 l. Volumina mit titriertem Wasserstoff und Methan auf etwa 500 Torr gefüllt (davon etwa 50 Torr Wasserstoff), gemischt und nach der Mischung ein Zählrohr gefüllt und gezählt (Statistik 0,1–0,2 Prozent).

0,05  $\pm$  0,15 Prozent, was sich aus den Einzelfehlern von 3 Temperaturmessungen, 3 Druckmessungen bei 100, 500 und 600 Torr, 2 Volumenfehlern und einem Undichtigkeitsfehler ergibt. Diese Ergebnisse lassen sich experimentell wieder nur durch die Reproduzierbarkeit der Zählgasherstellung kontrollieren. Dazu ergaben etwa 10 wiederholte Füllungen eines Zählrohres aus zwei grossen mit titriertem Wasserstoff bzw. Methan gefüllten Kolben (über einen 5-l-Kolben, in dem 5 min gerührt wurde) eine Reproduzierbarkeit der Zählrate von 0,3 Prozent. Da in dieser Schwankung sowohl der statistische Fehler der Zählung (0,2 Prozent) als auch die Schwankung in der Reproduzierbarkeit der Zählung mit enthalten ist, dürfte der Gesamtfehler bei der Zählgasherstellung und Zählrohrfüllung noch kleiner oder jedenfalls von der Grössenordnung

des aus den Einzelfehlern ermittelten Fehlers sein.

## 2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

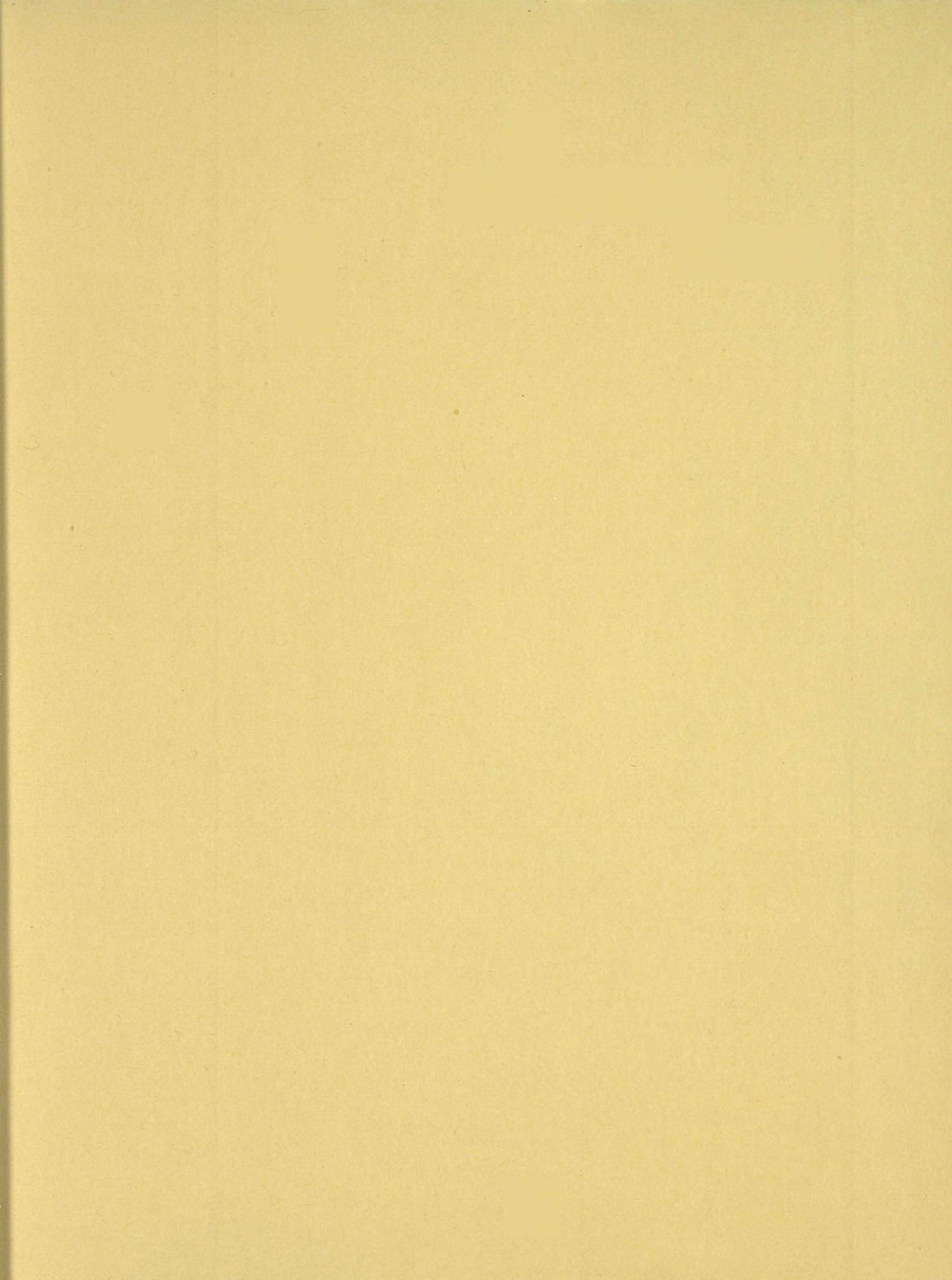
Insgesamt ergeben die bisherigen 200–300 Wasserstoffdarstellungen und die entsprechenden Zählungen, dass die Umstellungen des Dubbs'schen Mikroverfahrens auf die Grammskala und dessen Verbesserung zu einem Präzisionsverfahren sehr gut möglich ist. Die experimentelle Reproduzierbarkeit (mittlere Schwankung der Einzelmessung) ist besser als 0,2 Prozent. Diese 0,2 Prozent wurden auch durch Untersuchung der empirischen Schwankungen aller möglichen Einzelfehler und deren (statistische) Summation als obere Grenze erhalten (bei 500 mg Einwaage und Gasdrücken  $>100$  Torr), so dass es zumindestens sehr wahrscheinlich ist, dass kein systematischer Fehler vergessen wurde.

## LITERATUR\*

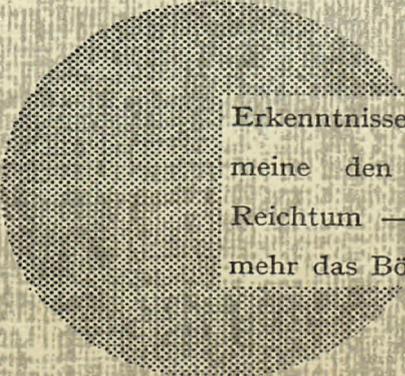
1. FELDMAN M. S. D. P. Report 511 (Bibliographie mit ca. 200 Ref.) (1962).
2. FOSKETT A. C. A.E.R.E. Bib. 132 (Bibliographie mit 164 Ref.) (1961).
3. BOST W. E. Report TID-3570 (Bibliographie mit 157 Ref.) (1961).
4. WENZEL M. und SCHULZE P. E. *Tritium-Markierung*, Berlin (1962).
5. CHRISTMANN D. R. *Nucleonics* **19**, (5) 51 (1961).
6. WAECHTER K. H. *Kerntechnik* **3**, 527 (1961).
7. BOCHKAREV V. V. und BAJENOV V. A. in *Metrology of Radionuclides*, I.A.E.A. p. 317 (1960).
8. VERLY W. G. *Tritium*, I.A.E.A. Review-Series No. 2 (1960).
9. SIMON H., DANIEL H. und KLEBE I. F. Z. *angew. Chem.* **71**, 303 (1959).
10. (MANN W. B. und SELIGER H. H. NBS Circ. 594 1958).
11. *Nucleonics* **16**, (3) 62 (1958).
12. RIECK H. G., MEYERS I. T. und PALMER R. F. *Radiat. Res.* **4**, 451 (1956).
13. GLASCOCK R. F. *Isotopic Gas Analysis* N.Y. (1954).
14. MANN W. B., MARLOW W. F. und HUGHES E. E. *Int. J. appl. Rad. Isotopes* **11**, 57 (1961).
15. CAMERON I. F. und PUCKETT B. I. Report AERE-R 3092 (1960).
16. MANN W. B., SELIGER H. H., MARLOW W. F. und MEDLOCK R. W. *Rev. sci. Instrum.* **31**, 690 (1960).
17. VERLY W. G., HUNEBELLE G. und THOMAS G. *Nucleonik* **1**, 325 (1959).
18. HOGREBE K. in *Metrology of Radionuclides*, p. 301, I.A.E.A. (1960).
19. BRAUN I. RSA-24 (1959).
20. SANTORO V. *Ric. Sci.* **29**, 2420 (1959).
21. ROBINSON C. V. *Nucleonics* **13**, (11) 90 (1955).
22. HAWKINGS R. C. und MERRITT W. F. Report CRP 560 (1954).
23. BERNSTEIN W. und BALLENTINE R. *Rev. sci. Instrum.* **21**, 158 (1950).
24. PILLINGER W. L., HENTGES J. I. und BLAIR I. A. *Phys. Rev.* **121**, 232 (1961).
25. MANN W. B. *J. Res. nat. Bur. Stand.* **52**, 177 (1954); **53**, 277 (1954).
26. BRIERE M. Report CEA 942 (1958).
27. JESSE W. P. und SADAUSKIS F. *Radiat. Res.* **7**, 167 (1957).
28. TOLBERT B. M. Report UCRL-3499 (1956).
29. BLACHMANN N. M. *Rev. sci. Instrum.* **20**, 477 (1949).
30. BREBEC M. G., LEVY V. und ADDA Y. Report CEA-1921 (1961).
31. HAXEL O., HOUTERMANS F. G. und SEEGER K. *Z. Phys.* **130**, 109 (1951).
32. Gmelin-Band Wasserstoff (15 und 19) (1926).
33. ELY R. L. und BALLARD L. F. Report ORO-484 (1961).
34. FRY R. M. Report AERE-R 2867 (1959).
35. MERRIT W. F. *Analyt. Chem.* **30**, 1745 (1958).
36. DREWER R. W. P. und MOLJK A. *Rev. sci. Instrum.* **27**, 650 (1956).
37. MEUNIER R., BONPAS M. und LEGRAND I. P. *J. phys. Radium* **16**, 158 (1955).
38. PACE N., KLINE L., SCHACKMAN H. K. und HARFENIST M. *J. biol. Chem.* **168**, 459 (1947).
39. DUBBS C. A. *Analyt. Chem.* **25**, 828 (1963).
40. HASAN J. *Proceedings of the I.A.E.A. Symposium on Tritium in the Physical and Biological Sciences*, Vol. 1, p. 361 (1962).
41. JAVORSKY B. M. und GORIN E. Report NYO-9139 (1960).
42. GARNETT J. L., HANNAN W. K. und LAW S. W. *Analyt. chim. acta* **25**, 170 (1961).
43. CURRIE L. A., LIBBY W. F. und WOLFGANG R. L. *Phys. Rev.* **101**, 1557 (1956).
44. WILZBACH K. E., KAPLAN L. und BROWN W. G. *Science* **118**, 522 (1953).
45. HENDERSON W. G. JR. und BERNSTEIN R. B. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5344 (1954).
46. VARSCHAVSKI Y. M. *Proceedings of the I.A.E.A. Symposium on Tritium in the Physical and Biological Sciences*, Vol. 1, p. 169 (1962).
47. DOWNES A. M. und TILL A. R. *Int. J. appl. Rad. Isotopes* **11**, 154 (1961).
48. MELANDER L. *The Use of Nuclides in the Determination of Organic Reaction Mechanisms*, Notre Dame Press (1955).
49. WOLFGANG R. L. und LIBBY W. F. *Phys. Rev.* **85**, 437 (1952).
50. CHRISTMANN D. R. und WOLFF A. P. *Analyt. Chem.* **27**, 1939 (1955).
51. TRUSOV G. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **138**, 1385 (1961).
52. BASMADJAN D. *Canad. J. Chem.* **38**, 141; 149 (1960).
53. VOICE E. H. D. P. Report 85 (1962).
54. ENGELKE M. J. und BERNIS E. A. Report LA-2671 (1962).

\* Es ist unmöglich, bei der Literaturangabe Vollständigkeit zu erreichen. Wir zitieren daher von etwa 1000 (zu den 3 Teilen der Arbeit) durchgesehenen Publikationen nur die neueren, die unserer Meinung nach wichtigeren und die in den Bibliographien nicht zitierten Arbeiten. Die Auswahl ist also ziemlich willkürlich, jedoch können in den angegebenen Bibliographien und Arbeiten die meisten anderen gefunden werden.









Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

CDNA01400DEC