

Auffängerspalt und Objektpalt um einen Winkel von etwa  $1^\circ$  parallel zueinander und parallel zur Feldrichtung in der Mittelebene sein müssen, wenn die Justierfehler nicht größer als die Bildfehler 2. Ordnung werden sollen.

Der Öffnungsfehler 2. Ordnung läßt sich durch geeignete Krümmung des Polrandes<sup>11)</sup> bzw. eines im Streufeld näher zu

<sup>11)</sup> W. R. Smythe, L. H. Rumbough, S. S. West, *Physic. Rev.* **45**, 724 [1934]; H. Hintenberger, *Z. Naturforsch.* **3a**, 125 [1948].

definierenden Effektivpolrandes<sup>9)</sup> korrigieren. Soll der z-Fehler beseitigt werden, so ergibt die Rechnung, daß dafür die Krümmung dieses Effektivpolrandes Null sein muß. Daher lassen sich niemals beide Fehler gleichzeitig beseitigen. Der  $v_z$ -Fehler ist unvermeidlich, wenn das Teilchenbündel ein Streufeld durchsetzt, also aus dem Sektorfeld in den feldfreien Raum austritt.

Eingeg. am 9. Juli 1949.

[A 221]

## Verwendung chemischer Reaktionen zur akustisch-optischen Bildwandlung

Von Dozent Dr. R. HAUL, Dr. H. J. STUDT und Dr. H. H. RUST\*)

Chemisches Staatsinstitut und Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Es wird eine Methode beschrieben, um unterschiedliche Intensitäten eines Schallfeldes dadurch sichtbar zu machen, daß in einem rasterartig aufgebauten und mit geeigneten Flüssigkeiten gefülltem Kammersystem chemische Reaktionen ausgelöst werden. Verwendet wird hierbei z. B. die durch Tetrachlorkohlenstoff sensibilisierte Jod-Ausscheidung bei Beschallung einer Kaliumjodid-Stärke-Lösung.

Zu dem in Technik und Medizin lange bewährten Verfahren der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen zur Grobstrukturuntersuchung von Werkstoffen und Geweben, ist seit einiger Zeit die Untersuchung mit Ultraschallwellen getreten<sup>1)</sup>. Infolge der unterschiedlichen Absorptions- und Reflexionsverhältnisse kann man erwarten, daß beide Methoden in verschiedener Weise auf Strukturunterschiede ansprechen und sich daher ihre Aussagen ergänzen werden. Bei dem akustischen Verfahren wird der Probekörper mit Ultraschall durchstrahlt und entweder die Schwächung des austretenden Schallstrahls oder das Schallecho durch geeignete physikalische Methoden beobachtet. Einen grundsätzlichen Fortschritt brachten die Versuche von Pohlmann<sup>2)</sup>, der inzwischen ein technisches Schallsichtgerät entwickelt hat, welches unter Verwendung von Schalllinsen die Herstellung schalloptischer Abbildungen ermöglicht. Als akustisch-optischer Bildwandler dient hierbei eine Suspension aus flachen, blanken Metallflittern, deren Flächen durch die Schallwellen normal zur Fortpflanzungsrichtung orientiert werden. Ein auffallender Lichtstrahl wird daher nur an solchen Stellen gerichtet reflektiert, an denen die Teilchen durch das Schallfeld geordnet sind.

Es erhebt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob es möglich ist, Schallwellen auch durch ihre chemischen Wirkungen sichtbar zu machen. Der Gedanke, Fotoplatten als Bildwandler zu verwenden, liegt nahe und eine Beeinflussung photographischer Schichten durch intensive Ultraschallwellen ist auch beobachtet worden<sup>3)</sup>; die Empfindlichkeit dieses Effektes scheint aber nicht ausreichend zu sein. Es finden sich jedoch in der Literatur<sup>1)</sup> Angaben, wonach Ultraschall in wäßrigen, lufthaltigen Lösungen chemische Reaktionen bewirkt, die darauf zurückgeführt werden, daß infolge Kavitation in irgendeiner Weise Sauerstoffmolekeln angeregt werden, so daß es gleichzeitig auch zur Bildung von Wasserstoffperoxyd kommt. So erklären sich Oxydationsreaktionen wie die Verfärbung von organischen Farbstoffen oder die Jod-Ausscheidung aus Kaliumjodid-Lösungen. Diese letztere Reaktion, welche durch Anwesenheit von z. B. Tetrachlorkohlenstoff wesentlich verstärkt wird, schien uns als Modell für einen chemischen Bildwandler besonders geeignet, zumal sie durch Titration des ausgeschiedenen Jods leicht quantitativ verfolgt werden kann.

Beschallt man beispielsweise in einem Reagenzglas eine schwach angesäuerte Kaliumjodid-Stärke-Lösung, so tritt

nach kurzer Zeit Blaufärbung auf. Sind gleichzeitig geringe Mengen Tetrachlorkohlenstoff vorhanden, so werden die Lösungen bereits nach einigen Sekunden tief blau-schwarz gefärbt. Für den vorliegenden Zweck kommt es nun darauf an, die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß nur die von Schallwellen unmittelbar getroffenen Bereiche eingefärbt werden und nachträglich keine Vermischung erfolgt. Es liegt daher nahe, auf Glasplatten Schichten verschiedener Dicke z. B. aus Kaliumjodid und Stärke-haltiger Gelatine oder Kaliumjodid-haltiger Stärke herzustellen. Es gelang uns jedoch in keinem Fall, durch das Schallfeld Jod-Ausscheidung zu erzielen, offenbar weil in Gelen keine Kavitation auftritt. Wir verwendeten daher ein aus dünner Plexiglasfolie (0,3 mm) hergestelltes Raster<sup>4)</sup>, das in diesem Fall aus 64 kleinen quadratischen Kammern bestand. (Querschnitt  $4 \times 4$  mm<sup>2</sup>, Höhe 1 cm). Das Raster wurde mit der bei unseren Versuchen üblichen Kaliumjodid-Lösung gefüllt und durch Eintauchen des Bodens in die Übertragungsflüssigkeit an das Schallfeld angekoppelt<sup>5)</sup>.

Bild 1 zeigt eine derartige Rasteraufnahme, welche die Querausdehnung des verwendeten Schallfeldes erkennen läßt, wobei

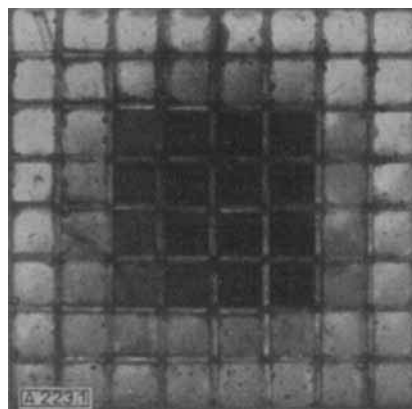


Bild 1

Abbildung eines Schallfeldes  
Plexiglasraster. Kammerquerschnitt  $4 \times 4$  mm, Kammertiefe 1 cm, Rasterflüssigkeit wie angegeben. Schalleistung 10,5 Watt. Abstand des Rasters vom Piezoquarz 2,5 cm. Beschallungszeit 2 min.

\*) Die Problemstellung ergab sich gelegentlich einer Diskussion über die Beeinflussung von Grenzflächenvorgängen durch Ultraschall. Da wir glauben, daß die von uns durchgeführten orientierenden Experimente im Zusammenhang mit Versuchen zur schalloptischen Abbildung von Interesse sein können, teilen wir die erhaltenen Ergebnisse kurz mit.

<sup>1)</sup> Literatur s. L. Bergmann: *Der Ultraschall*. Berlin 1942.

<sup>2)</sup> R. Pohlmann, *Z. Physik* **113**, 697 [1939]; *Z. angew. Physik* **1**, 181 [1948].

<sup>3)</sup> N. Marinenco u. J. J. Trillat, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **196**, 858 [1933].

<sup>4)</sup> Die relativ großen Abmessungen der Kavernen (Bildpunkte) war durch die manuelle Fertigung des Rasters bedingt. (Fa. Kopperschmidt, Hamburg).

<sup>5)</sup> Wir tauchten das Raster anfangs unmittelbar in das Petroleum, in welchem sich der Piezo-Quarz befand. Nach mehrmaliger Verwendung des Rasters wurde jedoch bei sehr intensiver Beschallung die Jodausscheidung zunehmend geringer. Wir beobachteten, daß bereits sehr geringe Verunreinigungen von Petroleum, die infolge Diffusion durch die Plexiglasfolien in die Kaliumjodid-Lösung gelangen, hierfür verantwortlich sind. Als Übertragungsflüssigkeit verwendeten wir daher Wasser, das sich in einem Gefäß mit einem Boden aus Kupferfolie (0,03 mm) befand.

die Farbtiefe von Schalleistung und Beschallungszeit abhängt. Bild 2 stellt einen einfachen Schattenwurf von einem als Schallhindernis wirkenden viereckigen Korkstückchen dar. Um quantitativ die Einfärbung der Rasterflüssigkeit zu verfolgen, haben

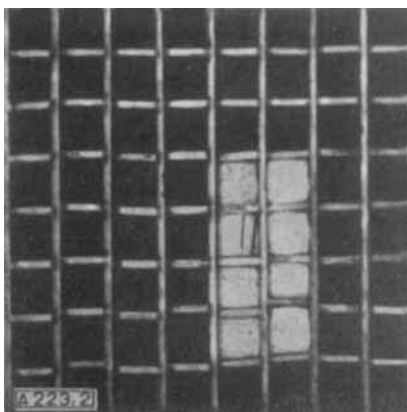


Bild 2

Schattenwurf eines Schallhindernisses

Unter dem Raster befand sich ein Korkstückchen von 3 mm Dicke und 10×20 mm Querschnitt. Schalleistung 10,5 Watt. Das Raster wurde in einem Abstand von 1,5 cm über dem Piezoquarz langsam hin und her bewegt, um ein möglichst gleichmäßiges und genügend ausgedehntes Schallfeld zu haben. Nach etwa 10 min war die Rasterflüssigkeit gleichmäßig eingefärbt.

wir etwa der photographischen Gradationskurve entsprechend, die Abhängigkeit der Jod-Ausscheidung von der Schalleistung und der Beschallungszeit gemessen.

Als Schallquelle diente ein piezoelektrischer Ultraschallgeber. Der verwendete Quarz hatte folgende Daten: Ø 30 mm, Eigenfrequenz 560 KHz. Die Anordnung war derart, daß die eine Seite des Quarzes durch ein Luftpolster abgedeckt war. Zur Speisung diente ein Hochfrequenzgenerator mit einer maximal abgebbaren Hochfrequenzleistung von 100 Watt in Halbwellenbetrieb (Anodenwechselspannung). Die jeweils bei den Versuchen vom Quarz abgegebene Schalleistung wurde calorimetrisch bestimmt und die Absorption der Bodenplatte des Untersuchungsbechers mittels Schallradiometers ermittelt.

Die Zusammensetzung der Kaliumjodid-Lösung war folgende: 10 cm<sup>3</sup> 1/10 n KJ + 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, gesättigt mit CCl<sub>4</sub> + 5 cm<sup>3</sup> 1% Stärkelösung + 0,05 cm<sup>3</sup> gesättigte Ammoniummolybdat-Lösung + 0,25 cm<sup>3</sup> 1/100 n HCl. 25 cm<sup>3</sup> dieser Lösung befanden sich in einem etwa 5 cm weiten Gefäß mit einem Boden aus 0,8 mm starker Plexiglasfolie in einem Abstand von 3,5 cm vom Quarz. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 1/1000 n Thiosulfat-Lösung titrimetrisch bestimmt.

Man erkennt aus Bild 3 und 4, daß anfänglich ein linearer Anstieg der Jod-Ausscheidung erfolgt, die erst bei größeren

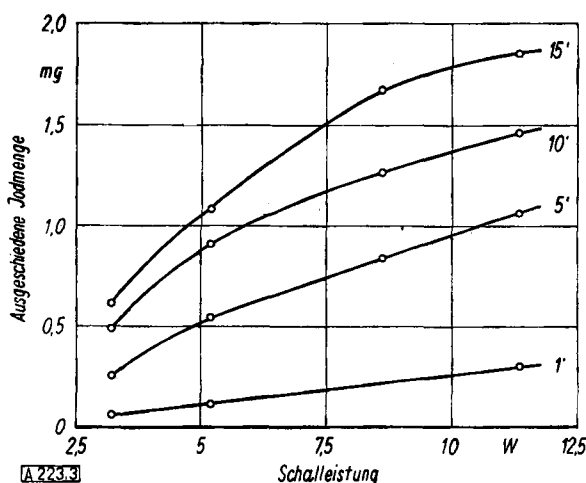


Bild 3

Jod-Ausscheidung in Abhängigkeit von der Schalleistung

Schalleistungen bzw. Beschallungszeiten einem Grenzwert zustrebt, da die Flüssigkeit allmählich an gelöstem Sauerstoff verarmt. Vom Standpunkt etwa der Bildauflösung interessiert, wie weit der Querschnitt der Rasterkavernen herabgesetzt werden kann. Wir haben in Glasröhrchen von 1,8 mm Durchmesser noch sehr deutlich Jod-Ausscheidung beobachtet, die mit wachsender Schichthöhe zunimmt, weil die für die Umsetzung zur Verfügung stehende Sauerstoff-Menge größer wird. Ob die un-

tere Querschnittsgrenze außer von der Sauerstoffmenge und möglicherweise von dem Aufhören der Kavitation noch von anderen Einflüssen abhängt, läßt sich ohne weitere Versuche nicht entscheiden. Voraussetzung hierzu wäre die Herstellung hinreichend unterteilter Raster.

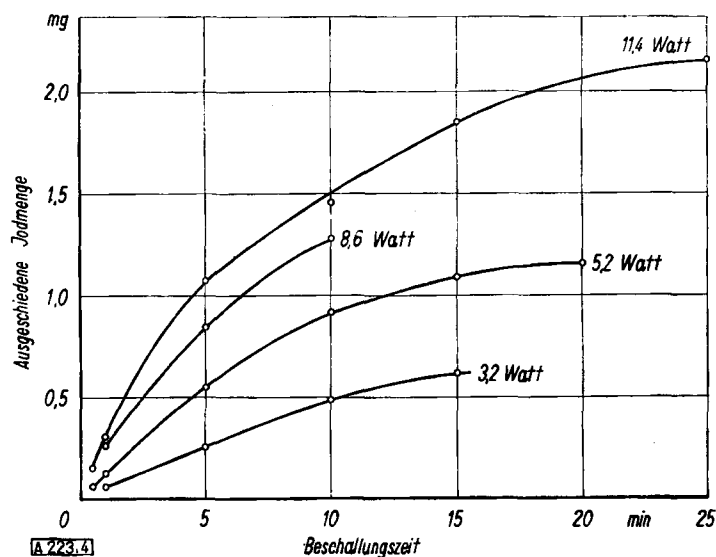


Bild 4

Jod-Ausscheidung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit

Die Abhängigkeit der Jod-Ausscheidung von der Schichtdicke der Lösung haben wir in dem beschriebenen Plexiglasgefäß quantitativ verfolgt (Bild 5). Oberhalb der Schallwellenlänge (etwa 3 mm) setzt steigende Jod-Ausscheidung ein, die durch die überhaupt zur Verfügung stehende Schallenergie begrenzt ist.

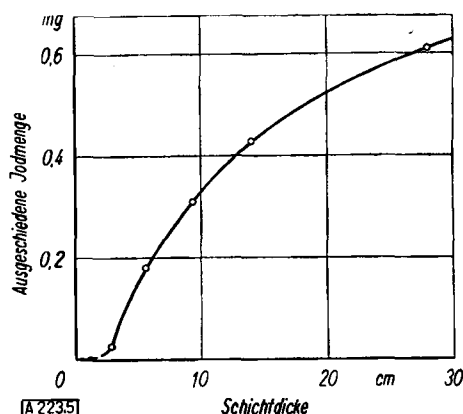


Bild 5

Jod-Ausscheidung in Abhängigkeit von der Schichthöhe der Rasterflüssigkeit. Beschallungszeit 5 min, Schalleistung 4,5 Watt

Der Schwellwert der Schallintensität, bei welcher die Reaktion noch anspricht, lag unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen bei 0,4 Watt/cm<sup>2</sup>. Offenbar tritt oberhalb dieses Grenzwertes Kavitation auf, deren Vorhandensein für das Zustandekommen von Oxydationsreaktionen als wesentlich angesehen wird. Wir fanden aber, daß unterhalb dieses Schwellwertes, nämlich bis unter 0,07 Watt/cm<sup>2</sup>, Jod-Ausscheidung erfolgte, wenn der Lösung eine vorher mittels Ultraschall hergestellte Wasser-Tetrachlorkohlenstoff-Emulsion zugefügt wurde. Auf Zugabe von Kaliumjodid-Stärke tritt dann bereits eine intensive Blaufärbung auf, die vor dem eigentlichen Beschallungsversuch mit Thiosulfat entfärbt werden muß. Bemerkenswert ist, daß neben Tetrachlorkohlenstoff auch andere Polychloride wie Trichloräthylen oder Chloroform sehr wirksam sind, während aromatische Chlor-Verbindungen wie Chlorbenzol oder Hexachlorbenzol ebenso wie Benzoylperoxyd praktisch wirkungslos blieben.

Diese Frage erschien uns interessant genug, um hierzu noch einige quantitative Versuche anzustellen. Die verwendete Kaliumjodid-Lösung (20 cm<sup>3</sup> 1/10 n KJ-Lsg. + 5 cm<sup>3</sup> 1/2% Stärkelsg. + 0,05 cm<sup>3</sup> ges. Ammoniummolybdat-Lsg. + 0,25 cm<sup>3</sup> 1/100 n HCl) wurde mit verschiedenen aliphatischen Polyhalogen-Verbindungen versetzt und zwar a) so daß 5·10<sup>-3</sup> molare Lösungen b) gesättigte Lösungen entstanden. Beschallt wurde

5 min in einem dünnwandigen Glasbecher mit einer Schalleistung von 16 Watt. Die zur Titration verbrauchten  $\text{cm}^3$  1/1000 n Thiosulfat-Lsg. sind in der Tabelle 1 angegeben.

Konzentration	Nullversuch	$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBr}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_2\text{Br}_2$
$5 \cdot 10^{-3}$ m.	1,6	2,5	4,3	8,4	2,2	—
bei 24°C gesättigte Lsg.	—	21	6,6	16	0,5	2,4
	$\text{CHCl}_3\text{—CHCl}_3$	$\text{CHBr}_3\text{—CHBr}_3$	$\text{CCl}_3\text{—CHCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$	$\text{CCl}_3\text{—CCl}_3$	$\text{CCl}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$
$5 \cdot 10^{-3}$ m.	4,1	—	—	—	—	—
bei 24°C gesättigte Lsg.	4,8	1,4	0,4	0,2	0,2	0,2

Tabelle 1

Das auffallendste Ergebnis ist, daß Tetrachlorkohlenstoff, welcher in  $5 \cdot 10^{-3}$  molaren Lösungen verhältnismäßig wenig wirksam ist, in den gesättigten Lösungen bei weitem die größte Verstärkung ergibt, obwohl die Löslichkeit etwa nur ein Zehntel derjenigen des an sich wirksameren Chloroforms beträgt. Die Erklärung dürfte wohl darin zu suchen sein, daß der unpolare Tetrachlorkohlenstoff im Gebiet der Sättigung im Wasser in Form größerer, inselartiger Molekelassoziate vorliegt, an deren Grenzflächen durch die Einwirkung des Ultraschalls Chlor in Freiheit gesetzt wird. Das Entstehen von Chlor bzw. weiterhin von Chlorid durch Beschallung von Wasser, das mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt ist, kann leicht mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die vom Äthan abgeleiteten Halogenverbindungen im allgemeinen eine gegenüber dem Nullversuch negative Wirkung zeigen. Ebenso verhalten sich Kaliumjodid-Lösungen, die mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt sind und denen geringe Mengen z. B. von Alkohol zugesetzt sind; offenbar reagiert das in Freiheit gesetzte Chlor mit diesen organischen Verbindungen.

Wir möchten zum Schluß darauf hinweisen, daß vermutlich weitere chemische Reaktionen gefunden werden können, die vielleicht noch besser für Bildwandlerzwecke geeignet sind. Beispielsweise haben wir noch die Verfärbung von Methylenweiß, bzw. Methylenblau, Malachitgrün, Gentianaviolett und Methylrot in Tetrachlorkohlenstoff-haltigen Lösungen, sowie die Umwandlung des festen, gelben Quecksilber-(II)-jodids in die rote Modifikation qualitativ geprüft.

Für eine technische Durchführung kommt es darauf an, mit möglichst geringen Schallintensitäten chemische Veränderungen eines Systems herbeizuführen. Dies gelingt auch in folgender Weise: Überschichtet man geringe Mengen  $\text{SO}_2$  enthaltenden Tetrachlorkohlenstoff mit einer durch Jod blaufärbten KJ-Stärke-Lösung, so tritt bereits bei sehr geringen Schallintensitäten, die beträchtlich unter dem Meßbereich einer Schalldruckwaage liegen, eine Entfärbung der oberen Flüssigkeitsschicht ein. Gegenüber der durch Diffusion langsam erfolgenden Reaktion, tritt durch den Ultraschall z. B. eine zehnfache Beschleunigung ein.

Eingeg. am 3. August 1949.

[A 223]

## Über Hexachlorbutadien und seine Gemische mit Hexadecan bzw. Mineralöl A

Von Dr.-Ing. A. BERGER und Dr.-Ing. MARIA JOERGES, Institut für Elektronen- und Ionenforschung, TH. München

Hexachlorbutadien wird neuerdings als synthetisches Schmieröl und nicht brennbares Isolieröl verwendet. Einige seiner physikalischen Eigenschaften wurden daher — teilweise im Gemisch mit Hexadecan ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) bzw. Mineralöl A — untersucht.

### 1. Dichte und Volumeneffekt

Die Dichtemessungen an Hexachlorbutadien (fortan HB) erfolgten zwischen 20–90°. Die Extrapolation der Dichte  $\rho$  (T) [ $\rho_{20} = 1,6818$ ] auf den absoluten Nullpunkt ergab ein Nullpunkt-volumen  $V_0 = 133 \text{ cm}^3$ . Mit Hilfe der aus der Guldbergschen Regel  $T_k = T_0/0,64$  gewonnenen kritischen Temperatur, dem gemessenen Siedepunkt<sup>1)</sup> von 215° und der Cailletet-Mathias-schen Regel erhält man  $V_0 = 133 \text{ cm}^3$ ; nach der Saslawskischen Formel für die Schmelztemperatur  $T_e$ :  $T_e = 0,44 T_k$  und dem gemessenen Fp. von  $t_e = -21^\circ$  erhält man  $V_0 = 129 \text{ cm}^3$ .

Die Dichtemessungen im Gemisch mit Mineralöl A (ein paraffinbasiertes Öl) [ $\rho_{20} = 0,8825$ ] als Funktion der Beimischung im Temperaturbereich zwischen 20 und 90° ergaben einen positiven Volumeneffekt mit einem Maximum bei ca. 0,5 Molanteilen. Der Volumeneffekt wächst mit steigender Temperatur. Das Molgewicht von Mineralöl A wurde zu ca. 263 bestimmt. In den Rechnungen wurde es gleich dem des HB, also gleich 261 gesetzt (Bild 1).

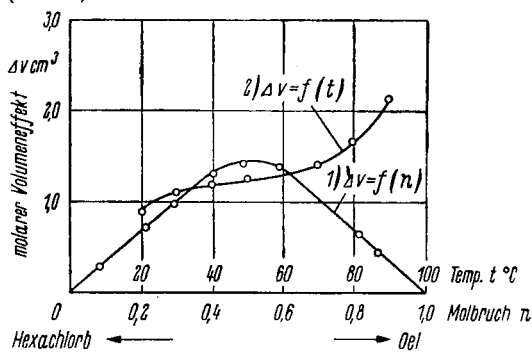


Bild 1. Molarer Volumeneffekt von Mineralöl in Hexachlor-Butadien  
1)  $\Delta V$  in Abhängigkeit des Molanteils von Mineralöl A bei 70°  
2)  $\Delta V$  in Abhängigkeit von der Temperatur für  $n = 0,48$  Molanteile Mineralöl A

<sup>1)</sup> O. Fruhwirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1700 [1941].

### 2. Viscosität

Die Viscosität von HB und seinen Gemischen mit Öl wurde nach einer Kapillarmethode zwischen 20 und 90° bestimmt. Die lineare Beziehung  $\ln \eta = A + Q/RT$  wird gut erfüllt zwischen 50 und 90°, weniger gut bei niederen Temperaturen. Die Konzentrationsabhängigkeit des  $\lg \eta$  für niedere Temperaturen ist fast linear, für höhere steigt sie mit zunehmendem Ölgehalt erst schneller, dann langsamer als linear (Bild 2). Die Größe Q kann als Kohäsionswärme<sup>2)</sup> (auch Aktivierungsenergie genannt) gedeutet werden und wurde für den linearen Bereich von  $\lg \eta$  als Funktion der Beimischung berechnet. Die Abweichung der Kurven  $\lg \eta = f(n)_{T=\text{konst.}}$  vom linearen Verlauf ist als zwischenmolekularer Effekt zu deuten. Unter Benutzung von  $\ln \eta = A + \frac{Q}{RT}$  wird  $\ln \eta_{\text{ge}} - \ln \eta_{\text{ber.}} \sim \Delta Q/RT$ .  $\Delta \ln \eta$  ist positiv und enthält einen infolge des Mischungsvorganges zusätzlich zur Kohäsionswärme Q auftretenden Betrag  $\Delta Q$ . Für niedere Temperaturen liegt sie innerhalb der Meßgenauigkeit; für 60 und 90° erhält man für die 0,5 molare Mischung  $Q_{60} = 40 \text{ cal}$  und  $Q_{90} = 60 \text{ cal}$ . (Bild 2; s. S. 189).

### 3. Verdunstungsgeschwindigkeit

Durch Wägung der pro Zeiteinheit aus einem offenen Becher unter leichtem Luftstrom verdunsteten Flüssigkeitsmenge wurde die Verdunstungsgeschwindigkeit von HB und seinen Gemischen mit Hexadecan bei 20 und 70° bestimmt. Die Verdunstungsgeschwindigkeit von HB wird etwas weniger als proportional dem Molanteil von Hexadecan herabgesetzt. Mit dieser Methode wurde auch die Verdunstungsgeschwindigkeit von HB als Funktion der meßbaren Stärke eines über die Flüssigkeit hinweggeblasenen Luftstromes bestimmt und auf ruhende Luft extrapoliert, wodurch man wegen Druckschwankungen und Oberflächeneffekten (Wasserhaut, Staubteilchen) einen mit weniger Fehlern behafteten Wert gewinnen kann als bei direkter Messung.

<sup>2)</sup> E. Karrer u. F. Nutting, zit. in E. Berl u. H. Umstätter, Kolloid-Bh. 34, 1-79.