

Es wurde über Versuche berichtet, bei denen die elektrochemischen Grenzschichten an einer stromdurchflossenen Membran in solubilisierten Systemen erzeugt wurden. Die Änderungen des Brechungsindex in der Grenzschicht sind so groß (Größenordnung 0,1), daß ein unter geeigneten Winkeln auf die Membran auftreffendes konvergentes Lichtbündel totalreflektiert wird. Je nach den elektrischen Bedingungen kann es zur Ausbildung einer scharfen Grenzante der Totalreflexion oder auch zu Interferenzerscheinungen kommen. In einem Film wurden einige typische Versuche gezeigt und das erste Modell eines neuartigen Bildwandlers vorgeführt, der nach diesem Verfahren arbeitet.

Gasgehalt und Lumineszenz einer Kavitationsblase

(Modellversuche an Glaskugeln)

Jörg Schmid, Göttingen

Das Leuchten schwingender Kavitationsblasen (die Sonolumineszenz) wird meist als thermische Strahlung von Gasen angesehen, die aus der kavitierten Flüssigkeit in die Blase eindiffundieren und dort bei der Implosion durch adiabatische Kompression bis zur Lichtemission erhitzt werden. Die erreichte Temperatur wird maßgeblich durch Menge und spezifische Wärme des Gases in der Blase bestimmt. Deshalb interessiert der Zusammenhang zwischen Gasgehalt und Lumineszenz. Da bei Ultraschallkavitation der Gasinhalt der Blase nicht gemessen werden kann, wurden Modellversuche mit dünnwandigen Glaskugeln (Christbaumkugeln) angestellt. Die Kugeln (Durchmesser etwa 7 cm) werden in eine Flüssigkeit gebracht, evakuiert, mit einem Füllgas versehen und dann zerschlagen. Im Endstadium der Implosion erfolgt die Lumineszenz. Es wurden Messungen in Glycerin DAB 6 (12 % Wasser) mit verschiedenen Füllgasen ausgeführt; außerdem wurde in verschiedenen Flüssigkeiten mit Luft und Krypton als Füllgas gearbeitet. Der Fülldruck gut leuchtender Kugeln beträgt einige Torr. Mit wachsendem Gasgehalt nimmt im allgem. die Strahlungsstärke der Leuchtimpulse rasch ab. Die Breite der Leuchtimpulse, die bei drei- und mehratomigen Gasen sowie bei sehr niedrigem Gasgehalt der Kugeln unter der Auflösungsgrenze des Oszillographen (20 ns) liegt, wächst bei ein- und zweiatomigen Gasen mit zunehmender Gasmenge auf größenordnungsmäßig 10 μ s (bei 20 bis 30 Torr Fülldruck). Da Helium weniger leuchtet als Krypton, Wasserstoff viel weniger als Luft, muß gefolgert werden, daß die spezifische Wärme nicht allein für das Leuchten ausschlaggebend ist. Wahrscheinlich spielt die Ionisierungsenergie eine Rolle, vielleicht auch chemische Reaktionen während der Implosion (Bildung von Molekeln mit niedriger Ionisierungsenergie) und Verluste durch die Wärmeleitung des Gases. Bei Messungen in verschiedenen Flüssigkeiten ändert sich die Strahlungsstärke der Leuchtimpulse nur wenig, dagegen die Impulsbreite u. U. erheblich. Die Messungen deuten auf einen entscheidenden Einfluß des Dampfdrucks der Flüssigkeit hin.

Wachstum und Eigenschaften dünner Metallfäden (Whisker)

P. Svoboda, Wien

Nach einem Reduktionsverfahren wurden Cu- und Ag-Whiskers aus den Halogeniden der Metalle hergestellt. Von ihren Röntgenaufnahmen ist die Drehkristallaufnahme eines schraubenförmig gewachsenen Whiskers bemerkenswert, die ein ganz normales Einkristallbild zeigt.

Da optische Verfahren zur Bestimmung des Querschnittes der Fäden sehr ungenau sind und auch die Ergebnisse elektrischer Messungen nicht befriedigen, wurde eine neue Methode entwickelt: Der Whisker wurde elektromagnetisch in seinem Grundton als Saite in Schwingung versetzt. Aus den Frequenzen, die bei verschiedenen Spannungen des Fadens auftraten, konnte bei Kenntnis der Dichte seines Materials und

der Länge der Querschnitt berechnet werden. Der Fehler der Methode dürfte 2 % nicht überschreiten.

Ein Apparat wurde gebaut, der es gestattete, den Einfluß von α -Bestrahlung auf den Widerstand der Whiskers bei 90 °K zu untersuchen. Analog zu Versuchen an makroskopischen Proben und an n -bestrahlten Cu-Whiskers ergab sich eine Erhöhung des Widerstandes, und zwar im Ausmaß von einigen Hundertstel $\mu\Omega$ cm nach 60 bis 100 Stunden bei Verwendung eines Po-Präparates von ca. 35 mC. Die stündliche Widerstandszunahme war nach längerer Versuchsdauer geringer als anfangs.

Zur Aufnahme von Spannung-Dehnungs-Kurven und von Fließkurven wurde ein Apparat gebaut, bei dem die am Whisker angreifende Kraft vom Gewicht eines horizontal liegenden Stabes geliefert wurde, der an seinem einen Ende sozusagen am Whisker aufgehängt war und jenseits seines Schwerpunktes noch einen Unterstützungspunkt hatte; die Krafteinwirkung auf den Faden war aus der Geometrie der Anordnung leicht berechenbar. Eine entsprechende Anordnung (Rolle unterhalb des Stabes) ermöglichte es, die Lage des Unterstützungspunktes, und damit die Last, zu verändern, ohne daß Kräfte in der Längsrichtung des Stabes auftraten. Die Verlängerung des Whiskers wurde mit dem Mikrometer gemessen.

Während Spannung-Dehnungs-Kurven keine Besonderheiten zeigten, waren Fließversuche wegen deutlicher Beeinflussbarkeit durch α -Bestrahlung von Interesse. Bei einer Anzahl von Cu- und Ag-Whiskers, deren Neigung zum Fließen bei konstanter Last unterhalb und oberhalb der Streckgrenze stets gering war, war sofort eine deutliche Verlängerung zu bemerken, wenn das Präparat angenähert wurde. Die Fließgeschwindigkeit nahm zunächst zu, später wieder ab; nach etwa 60 min dürfte der Vorgang zum Stillstand kommen. Die Verlängerungen betrugen zwischen 0,4 und 1,2 %. Da bei größeren Kristallen gewöhnlich eine verfestigende Wirkung des α -Beschlusses beobachtet wird, müßte eine Deutung wohl auf die besondere Struktur der Whiskers Rücksicht nehmen.

Gasabgabe von festen Stoffen

R. Jaekel, H. v. Münchhausen und F. J. Schittko, Bonn

An Hand des Erhaltungssatzes der Gasmenge pV im Volumen V :

$$\frac{d}{dt}(pV) = V \frac{dp}{dt} = S(p - p_0) - K(p) \cdot F_d$$

Zeitliche Änderung der Gasmenge in V durch Leitung S mit Druckdifferenz $p - p_0$ abgepumpte Menge Gasabgabe von der Fläche F_d

$$-L(p_a - p) \quad \quad A(p) \cdot F_a$$

über L einströmende Menge, $p_a > p$ Adsorption auf der Fläche F_a

vernachlässigt

wurden zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Gasabgabe K mit Hilfe von Druckmessungen unter der Voraussetzung daß L und A vernachlässigt werden können erklärt:

- a) $S = 0$, Messung von $V \frac{dp}{dt} = -K(p) \cdot F_a$
- b) S so klein, daß $V \frac{dp}{dt}$ vernachlässigbar ist und $S(p - p_0) = K(p) \cdot F_a$.

Da während der Zeit t durch die Messung der Gesamtverrort abnimmt, ist zu erwarten, daß sich die Gasabgabe K durch ein Gesetz von der Form $K = K_0 \exp(-t/t_0)$ oder $Kt^\beta = \text{const}$ beschreiben läßt.

Bei den meisten Messungen erhält man Werte $\beta: 1/2, 1$ und 2 . In einigen Fällen ließ sich auch eine exponentielle Abnahme beobachten. Nach bekannten Überlegungen läßt sich vom gemessenen Zeitverhalten der Gasabgabe auf den entscheidenden physikalischen Vorgang Desorption mit und ohne Dissoziation oder Diffusion schließen.

Experiment und Theorie entsprechen sich in den meisten Fällen gut. Ausnahmen bilden die Meßergebnisse an Silicongummi. Nach dem gemessenen Zeitverlauf sollte man einen Desorptionsvorgang erwarten. Aus Versuchen mit aufgeschnittenen Proben folgt jedoch, daß sofort mit Beginn des Versuches außerdem eine erhebliche Diffusion aus dem Innern einsetzt.

Außer den Messungen bei Zimmertemperatur wurde die Temperaturabhängigkeit der Gasabgabe zwischen 300 und 370 °K untersucht. Im Druckbereich von 10^{-3} bis 10^{-6} Torr ergab sich aus diesen Messungen eine konstante Aktivierungsenergie von etwa 10 kcal/Mol für alle untersuchten Proben. Da Stoffe von so verschiedenem Diffusionsverhalten wie Kunststoffe und Metalle für die Gasabgabe gleiche Aktivierungsenergien haben, kann man folgern, daß bei den in diesem Bereich vorgenommenen Messungen für die Gesamtgasabgabe die Desorptionsvorgänge von der Oberfläche entscheidend sind.

Reflexion von Edelgas-Ionen an Metalloberflächen und die Emission von Sekundär-Ionen

V. Walther und H. Hintenberger, Mainz

Edelgasionen wurden auf Voltgeschwindigkeiten zwischen 100 eV und 30 keV beschleunigt und durch eine Linse zu einem kleinen Brennfleck hoher Ionenstromdichte auf ein ausheizbares Target fokussiert. Zur Messung des primären Ionenstromes wurde wahlweise das Target durch einen Auffänger ersetzt. Die Analyse der bei Beschuß aus dem Target austretenden Sekundärionen und der am Target reflektierten Ionen geschah in einem Parabelspektrographen, mit dem die Massenspektren und die Energieverteilung aufgenommen wurden. Durch rund um das Target angebrachte Auffänger wurden ferner die Winkelverteilung und die Ausbeute der vom Target ausgehenden Ionen in Abhängigkeit von der Primärenergie gemessen.

Das mit dem Parabelspektrographen erhaltene Massenspektrum der Sekundärionen besteht aus scharfen Massenpunkten, die auf einer Geraden parallel zur magnetischen Ablenkrichtung liegen, d. h., die aus dem Target austretenden Ionen sind vorwiegend monoenergetisch. Aus ihrer Lage im Spektrum entnimmt man, daß sie nur eine geringe Anfangsenergie besitzen. Außer den Ionen des Targetmaterials treten im Massenspektrum je nach Vorbehandlung und Ausheizung des Targets mehr oder weniger stark die Massen von Oberflächenverunreinigungen auf. Ferner beobachtet man reflektierte Edelgasionen, die ein Parabelstück schwärzen. Lage, Länge und Intensität der Parabelstücke sind vom Verhältnis der Masse des auftreffenden Ions und der Masse des Targetatoms abhängig. Die beobachteten Energien der reflektierten Ionen wurden mit denen auf Grund eines elastischen bzw. eines unelastischen Stoßes mit freien Targetatomen verglichen.

Anordnung zur gleichzeitigen optischen und elektrischen Bestimmung der Radien von Aerosolteilchen

H. Straubel, Frankfurt/M.

Die Radien von Aerosolteilchen können optisch aus Streulichtmessungen bestimmt werden. Dabei hängt die Richtung der maximalen Streulichtintensität von dem Verhältnis Teilchengröße zu Wellenlänge des Lichtes ab. Außer dem Teilchenradius spielen Brechungsindex und Absorptionsvermögen des Teilchens eine Rolle. Durch Anlagerung von Gasen an das Teilchen kann sich die Absorption verändern.

Es wurde ein Gerät entwickelt, in dem durch elektrische Wechselfelder größere Teilchen (bis 0,2 mm \varnothing) stabil festgehalten werden können. Durch Veränderung des Wechselfeldes oder eines überlagerten Gleichfeldes kann unabhängig voneinander das Verhältnis Teilchenladung zu Masse bestimmt werden.

Durch gleichzeitige Beobachtung der Streulichtintensität sowie der Massenänderung des zu untersuchenden Teilchens bei Anwesenheit verschiedener Gase wird einerseits die Massenzunahme, andererseits die Veränderung des Streulichts gemessen.

Isotherme Kompressibilität von amorphen und teilkristallinen Hochpolymeren zwischen 20 und 250 °C

K.-H. Hellwege, W. Knappe u. Peter Lehmann, Darmstadt

Bei Drucken bis 2000 kp/cm² und Temperaturen bis zu 250 °C wurde die isotherme Kompressibilität von Polystyrol, Polymethylmethacrylat, PVC ohne Weichmacher sowie Hoch- und Niederdruckpolyäthylen gemessen. Bei den amorphen Hochpolymeren beobachtet man im Einfrierbereich eine sprunghafte Änderung in der Kompressibilität, die sich mit steigendem Druck nach höheren Temperaturen verschiebt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ehrenfest'schen Gleichungen für eine Phasenumwandlung 2. Ordnung.

Bei Polyäthylen durchläuft die isotherme Kompressibilität im Schmelzbereich ein Maximum. Die Temperatur des Schmelzendes verschiebt sich mit steigendem Druck nach höheren Temperaturen in befriedigender Übereinstimmung mit der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung.

Einen linearen Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Dichte findet man für Polyäthylene verschiedenen Typs und verschiedener Vorgeschichte und für Polyäthylen-terephthalat bei Zimmertemperatur. Legt man für die Deutung das Zweiphasenmodell zu Grunde, so findet man für die Kompressibilität der amorphen Bereiche einen Wert, der demjenigen von schwach vulkanisiertem Kautschuk nahekommt. Entsprechend ergibt sich für das perfekt kristalline Polyäthylen ein Wert, der näherungsweise dem von langkettigen festen Paraffinen entspricht. Das Zweiphasenmodell liefert demnach eine sinnvolle Beschreibung der Experimente.

Bestimmung der Sequenzlängenverteilung in taktischen Polymeren aus ihren Kernresonanzspektren

U. Johnsen, Darmstadt

Durch Ausmessung der Flächen der beiden Triplets der Methylen-Resonanz in den Kern-Spin-Resonanz-Spektren von 20-proz. Chlorbenzol-Lösungen von sechs PVC-Präparaten wurde das Verhältnis der isotaktischen zu den syndiotaktischen Verknüpfungen in den Ketten in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur bestimmt. Die Präparate waren in 1:1-Wasser-Methanol-Mischung im Temperaturbereich von + 50 °C bis -35 °C radikalisch polymerisiert. Polymerisiert man bei ± 35 °C, sind beide Verknüpfungen gleich wahrscheinlich, man erhält ein ataktisches Polymeres. Oberhalb dieser Temperatur überwiegen die isotaktischen Verknüpfungen, unterhalb ± 35 °C werden die isotaktischen Polymerisationsschritte unterdrückt, während der syndiotaktische Anteil ansteigt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der isotaktischen zu den syndiotaktischen Polymerisationsschritten wird für diese beiden Schritte die Differenz der Aktivierungsenthalpie zu

$$\Delta(\Delta H) = 1750 \pm 60 \text{ cal/Mol}$$

und die Differenz der Aktivierungsentropie zu

$$\Delta(\Delta S) = 5,6 \pm 0,2 \text{ cal/Mol Grad}$$

bestimmt.

Elektrische Eigenschaften dünner Benzol-Polymerisat- und Kohleaufdampf-Schichten

H. Pagnia, Darmstadt

Dünne Polymerisat-Schichten wurden in einer Glimentladung in Benzolatmosphäre bei Spannungen zwischen 1 und 9 kV und Temperaturen des auf dem Anodenteller liegenden Quarzglassträgers von 300 bis 675 °K hergestellt. Innerhalb