

mindern, in der an 2 reicherem dagegen vergrößern. In der ersten wird dabei wegen des Überganges von potentieller in kinetische Energie vorübergehend eine Erwärmung, in der zweiten dagegen eine Abkühlung zu verzeichnen sein. Bei einem wirklichen Gasgemisch tritt infolge des Zusammenstoßes ungleichartiger Teilchen zusätzlich der Umkehreffekt der Enskog-Chapmanschen Thermodiffusion auf²⁶.

In der Zwischenzeit ist eine Arbeit von L. Waldmann erschienen²⁷, die sich mit der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeerscheinungen bei der Diffusion beschäftigt. Darin wird theoretisch von den Realitätseffekten jedoch nur derjenige Term berücksichtigt, der zu einer Änderung der mittleren

²⁶ Den letzteren pflegt man gewöhnlich allein als Diffusionsthermoeffekt zu bezeichnen. Er wurde erstmals von K. Clusius u. L. Waldmann beobachtet (Naturwiss. 30, 711 [1942]). Vgl. auch L. Waldmann, Z. Naturforschg. 1, 59 [1946].

²⁷ L. Waldmann, Z. Naturforsch. 4a, 105 [1949].

²⁸ Auf diesen Tatbestand machte auch R. Haase aufmerksam (Z. Physik 127, S. 5, Anm. 2 [1950]).

Temperatur des *Gesamtsystems* führt. Waldmann muß daher in seinem Strömungsapparat eine für beide Meßzellen in erster Näherung gleichmäßige Änderung der Temperatur mit dem Druck erwarten. Tatsächlich wird jedoch ein Aufspreizen der Temperatur-Druck-Kurven beobachtet, für die eine Erklärung deshalb nicht gegeben werden kann, weil der Thermodiffusionsfaktor für den Untersuchungsbereich als druckunabhängig angenommen wird. Aus unseren Messungen und theoretischen Überlegungen geht jedoch hervor, daß diese Annahme für Gaspaare mit kleinem α_{ideal} und großem Unterschied der van der Waals-Konstanten auch bei Drucken unter einer Atmosphäre nicht berechtigt ist, vor allem, wenn bei tieferen Temperaturen gemessen wird²⁸. Das Aufsprezen der Kurven dürfte also im wesentlichen auf dem oben postulierten Umkehreffekt des Realanteils der thermischen Entmischung beruhen.

Hrn. Prof. Dr. W. Walcher danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für mehrere aufschlußreiche Diskussionen.

NOTIZEN

Erhebungswinkelschwankungen bei der Kurzwellenausbreitung

Von Walter Budde*

(Z. Naturforsch. 5a, 465 [1950]; eingeg. am 12. August 1950)

Zum Zwecke der Bestimmung der Grenzen der Richtungsmessung mit Raumwellen wurden Untersuchungen über die Großkreisausbrechungen von Kurzwellen durchgeführt¹. Die verwendete Anlage gestattete die gleichzeitige Bestimmung des Ausstrahlungserhebungswinkels. Aus Messungen des Erhebungswinkels lassen sich weitgehende Rückschlüsse auf den Ausbreitungsmechanismus ziehen².

Infolge der Unruhe in der Ionosphäre wird man ein Schwanken des Erhebungswinkels um einen bestimmten Mittelwert erwarten. Bei der Übertragung von München nach Koelby (Dänemark) wurden für eine Frequenz von 9830 kHz kurzzeitige Schwankungen des Ausstrahlungserhebungswinkels festgestellt. Die Dauer dieser Schwankungen war durchschnittlich einige Minuten, ihre Größe betrug bis zu $\pm 4^\circ$. Außerdem wurde an verschiedenen

¹ W. Crone, Möglichkeiten und Grenzen der Richtungsmessung mit Raumwellen, Bericht des Ferdinand-Braun-Institutes Landsberg a. Lech [1944]; W. Budde, Diss. T. H. München 1947, Z. Naturforsch. 5a, 291 [1950].

² W. Crone, K. Krüger, G. Goubeau u. J. Zenneck, Hochfrequenztechnik u. Elektroakustik 48, 1 [1936]; L. Hamberger u. K. Rawer, Z. Naturforsch. 2a, 521 [1947].

* Aachen, Karl-Marx-Allee 154.

Tagen eine stetige Veränderung des Erhebungswinkels im Verlauf mehrerer Stunden beobachtet, und zwar an manchen Tagen zu größeren Werten hin, an anderen Tagen zu kleineren Werten. Auch sprunghafte Änderungen des Ausstrahlungserhebungswinkels wurden gemessen und lassen auf gelegentliche plötzliche Änderungen des Übertragungsweges schließen. Die Messungen wurden nur am Tage durchgeführt.

Reversible Veränderungen in der Randschicht von Selengleichrichtern

Von A. Hoffmann, F. Rose, E. Waldkötter

Dienststelle Pretzfeld der Siemens-Schuckert-Werke

und von E. Nitsche

Gerätewerk der Siemens-Schuckert-Werke Berlin

(Z. Naturforsch. 5a, 465—467 [1950]; eingeg. am 3. August 1950)

Bei den Untersuchungen von Selengleichrichtern sind zwei verschiedene Erscheinungen aufgefallen, die sich wahrscheinlich auf ein und dieselbe Ursache zurückführen lassen.

Es handelt sich einmal um eine Erhöhung des Durchlaßwiderstandes, die sich an manchen Objekten mehr oder weniger stark bemerkbar macht, wenn man von einer allein in Durchlaßrichtung wirksamen Belastung zu der betriebsmäßigen Belastung übergeht, in der der Gleichrichter während eines Teils der Periode in Sperrichtung beansprucht wird. Der „Durchlaßwiderstand bei reiner Flußbelastung“ ist kleiner als der „Durchlaßwiderstand



im Betrieb“¹. Die Erscheinung läßt sich am besten an oszillographisch aufgenommenen Durchlaßkennlinien sichtbar machen (Abb. 1, linker Teil); die Meßanordnung ist dabei so eingerichtet, daß man von einer vernachlässigbar kleinen Sperrbeanspruchung auf normale Sperrbelastung ($20 \text{ V}_{\text{eff}}$) umschalten kann. Die intermittierend anliegende Sperrspannung hat in einem Fall (N 1) eine erhebliche Vergrößerung des zu einem bestimmten Stromwert gehörigen Spannungsabfalls u_D in Durchlaßrichtung zur Folge, während der Effekt im Fall der B 40 kaum wahrnehmbar ist. Die Größe der Spannungsänderung wächst mit der Höhe der in der Sperrphase wirksamen Sperrspannung. Die Änderung ist reversibel; der Übergang von

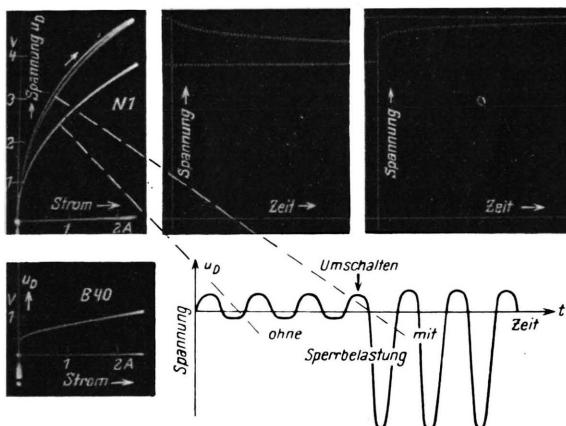


Abb. 1. Links: Durchlaßkennlinien mit und ohne intermittierende Sperrbeanspruchung (gegenüber der üblichen Auftragung um 90° gedreht); oben: N 1 extrem starker Effekt; unten: B 40 Änderung kaum wahrnehmbar.

Oben Mitte: Zeitliches Abklingen der Änderung beim Abschalten, bzw. *rechts:* zeitliches Einsetzen der Änderung beim Zuschalten der Sperrbeanspruchung (der Spitzenvwert der Spannung u_D ist allein ausgeleuchtet, Punktfolge einer Periode = 20 ms).

Unten rechts: Spannung an der Gleichrichterzelle ohne und mit Sperrbelastung.

einer zur anderen Kennlinie dauert über Sekunden an und der zeitliche Ablauf ist außerdem nach dem Einschalten anders als nach dem Abschalten der zusätzlichen Sperrbelastung (Abb. 1, rechter Teil); in diesen Ausgleichsvorgängen wirken offensichtlich Vorgänge mit recht verschiedenen Zeitkonstanten zusammen und Testversuche an einem Exemplar (N 1) bei -78°C können vielleicht

¹ Es handelt sich hier offenbar um den gleichen Effekt, den Lebove c (K. Lebove c, Physic. Rev. **78**, 348 [1950]) in einer kürzlich erschienenen Notiz beschreibt: Der Widerstand eines Selengleichrichters zeigt nach Durchgang eines kurzen Stromimpulses in Sperrrichtung eine (zeitlich abklingende) Änderung.

² A. Schmidt, Z. Physik **117**, 757 [1941] u. a.

³ K. Lebove c, J. Appl. Physics **20**, 123 [1949]; A. Hoffmann, Eine oszillographische Methode zur Untersuchung von Trockengleichrichterrandschichten. Z. angew. Physik, im Erscheinen.

so gedeutet werden, daß die Teilvergänge mit langer Zeitkonstante bei verminderter Temperatur weitgehend ausfallen.

Zum andern zeigen dieselben Gleichrichter, welche eine Erhöhung des „Durchlaßwiderstandes im Betrieb“ erkennen lassen, bei Kapazitätsuntersuchungen eine Abhängigkeit der Randschichtkapazität von der Gleichvorspannung. Die Abnahme der Randschichtkapazität C mit (in Sperrrichtung) wachsender Spannung u , welche schon lange bekannt ist², ist hier nicht gemeint; es handelt sich vielmehr um eine durch die Abänderung der mittleren Belastung bedingte Verschiebung ganzer $C(u)$ -Kurven, die nach der „Schleifenmethode“ mit verschiedener Gleichvorspannung aufgenommen werden können³, d. h. die zu gleicher Momentanspannung gehörenden Kapazitätswerte $C(u)$ nehmen ab, wenn die zur Messung benutzte Gleichvorspannung erhöht wird⁴. Eine Auswertung dieser Kap-

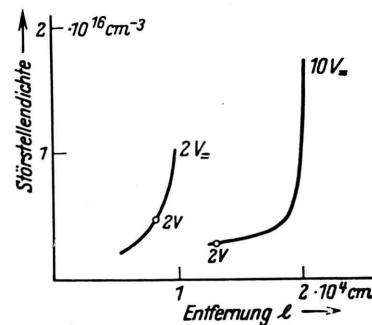


Abb. 2. Störstellenverteilungskurven (der Scheibe N 1), mit 2 und 10 V Gleichvorspannung aufgenommen.

zitätskurven $C(u)$ nach der Schottkyschen Methode auf Störstellen⁵ führt demnach auch zu voneinander abweichenden Störstellenverteilungskurven (Abb. 2). Bei der weiteren Untersuchung findet man: Die Kapazitätsänderung, die sich stets, wie es in Abb. 2 geschehen ist, als Verschiebung der Störstellenverteilungskurven darstellen läßt, macht sich bei verschiedenartig hergestellten Selen-Gleichrichtern recht unterschiedlich bemerkbar. Sie tritt um so deutlicher in Erscheinung, je niedriger die Störstellendichte in der Randschicht ist. Mit wachsender Gleichvorspannung nimmt die Randschichtkapazität ab, d. h. es verbreitert sich die Störstellenverarmungszone nach dem Seleninneren zu, wobei die Störstellendichte am Rand absinkt. Bei höherer Temperatur wird der Effekt begünstigt.

⁴ Bei der „Schleifenmethode“ wird einer Wechselamplitude von 2 Volt und mehr eine Gleichvorspannung von einer solchen Größe überlagert, die gerade eine Aussteuerung in Durchlaßrichtung verhindert. Kapazitätsmessungen mit der Brückennmethode können dagegen den hier gemeinten Effekt nicht aufdecken, da in diesem Fall bei der jeweils anliegenden Gleichvorspannung nur ein einziger Kapazitätswert bestimmt wird. Im übrigen ist eine Übereinstimmung zwischen Brückennmessung und Schleifenmethode nur bei denjenigen Objekten zu erwarten, bei denen der oben beschriebene Effekt nicht merklich in Erscheinung tritt.

⁵ W. Schottky, Z. Physik **118**, 539 [1942].

Es zeigen dementsprechend auch Störstellenverteilungskurven, die bei gleicher Vorspannung, aber verschiedener Temperatur aufgenommen sind, eine Abweichung in dem Sinne, daß bei höherer Temperatur der Störstellenanstieg weiter zum Seleninneren hin verschoben ist.

Es liegt nun nahe, die beiden beschriebenen Effekte durch eine Verlagerung von Störstellen zu deuten⁶, welche durch die Erhöhung der mittleren Randfeldstärke hervorgerufen wird. Auch im Fall der Durchlaßkennlinie wird ja beim Zuschalten der Sperrbelastung die mittlere Randfeldstärke erhöht. Wird nun hierbei infolge der Verlagerungseffekte die Störstellenabsenkung am Rand wesentlich vertieft und verbreitert — in gleicher Weise, wie es in der Abb. 2 dargestellt ist —, so hat das eine Erhöhung des für die Durchlaßrichtung maßgebenden Bahnwiderstandes zur Folge, ein Zusammenhang, der schon früher aufgezeigt wurde⁷. Der in Abb. 1 dargestellte Einfluß auf die Durchlaßkennlinie wäre also zwangsläufig erklärt. Die Gesamtheit des vorliegenden Beobachtungsmaterials, insbesondere Einzelheiten des Temperatureinflusses auf den Verlauf der Ausgleichsvorgänge sowie der reversible Charakter des Vorgangs weisen allerdings darauf hin, daß unsere bisherigen Vorstellungen vom Störstellenmechanismus noch nicht zureichend sind, um ein in sich widerspruchsfreies Bild zu gewinnen.

Für die sorgfältige Durchführung einer Reihe von Messungen möchten wir Fr. Y. Beuschel und Hrn. A. Hase herzlich danken.

⁶ Eine Störstellenverlagerung wurde von F. Rose und H. Schmidt schon früher zur Deutung von Formierungerscheinungen herangezogen (F. Rose u. H. Schmidt, Z. Naturforschg. **2a**, 226 [1947]).

⁷ A. Hoffmann, Über die Formierungsvorgänge bei thalliumhaltigen Selengleichrichtern. Z. Physik, im Erscheinen.

Hypothese zur Pulerverbrennung

Von Eugen Sänger*

(Z. Naturforschg. **5a**, 467—469 [1950]; eingeg. am 3. Juni 1950)

Wenn festes Pulver, von seiner Lagerungstemperatur T_1 ausgehend, allmählich erwärmt wird, so beginnen bei schon mäßigen Temperaturen die ersten Zersetzung, und bei der sogenannten, von den Versuchsbedingungen abhängigen „Entzündungstemperatur“ T_2 so lebhaft exotherme Reaktionen mit Gasentwicklung, daß die Temperatur von selbst weitersteigt. Das feste Pulver erweicht oberflächlich und teilweise auch im Innern, schmilzt, siedet und verdampft, wobei auch feste und flüssige Teilchen von der Oberfläche abreißen und dann erst verdampfen und vergasen. Schließlich zerfallen alle Pulvermoleküle in ihre Elementarbestandteile, die ab ihrer bekanntlich recht hohen Zündtemperatur T_3 zu CO_2 und H_2O usw. verbrennen, worauf sich mittels thermischer Dissoziation das übliche chemische Gleichgewicht der Feuergase einstellen kann. Abb. 1 veranschaulicht diese Vorstellung schematisch.

Die zwischen T_1 und T_2 aufgenommene, sehr von der

* Courcelle-sur-Yvette (S. & O.), Frankreich.

Lagerungstemperatur des Pulvers abhängige Wärme betrage E_{12} , jene beträchtliche zwischen T_2 und T_3 sei E_{23} .

Diese Wärmemengen werden nur zwischen T_2 und T_3 teilweise durch thermische Molekülstöße übertragen, zum überwiegenden Teil aber durch Photonenstöße, also Strahlung der Feuergase geliefert, deren Intensität J mit dem spezifischen Gewicht γ des festen Pulvers die Verbrennungsgeschwindigkeit

$$v = J/\gamma (E_{12} + E_{23})$$

bestimmt.

Die Intensität der langwelligen thermischen Gleichgewichtsstrahlung (z. B. von H_2O , CO_2 , CO) liefert dabei nur wenige Hundertteile der beobachteten Verbrennungsgeschwindigkeiten, die hauptsächlich erst durch die kurzwellige Chemilumineszenz der Reaktionszone verständlich werden, wie auch die Abb. 1 mit der eingetragenen Intensität der thermischen Strahlung für unendliche und für $s = 10 \text{ cm}$ Dicke der strahlenden Feuergasschicht andeutet. Daher ist auch der an sich große Einfluß der Schichtdicke der thermischen Strahlung bei der Pulerverbrennung kaum beobachtbar.

Die Dicke der wesentlichen Reaktionsschicht hinter T_3 ist bei der von vornherein idealen Mischung verschwindend klein zu erwarten. Die Lumineszenzintensität des Einzelmoleküls, unmittelbar nach seiner Entstehung, folgt aus der bekannten Annahme¹ ununterbrochener Quantenstrahlung mit der natürlichen Lebensdauer τ der Elektronenanregung und der mit ihr gekoppelten Lumineszenzwellenlänge λ zu

$$J_{00} = hc/Q\tau\lambda,$$

(worin h das Planksche Wirkungsquant, c die Lichtgeschwindigkeit und Q der optische Wirkungsquerschnitt des Teilchens sind). Sie kann aber besonders bei hohem Feuergasdruck p infolge vorzeitigen Abbrechens der Quantenstrahlung durch Molekülstöße (Stoßdämpfung) modifiziert werden.

Bei einem mittleren Molekülabstand von $(RT/\xi p L)^{1/3}$ (worin R die allgemeine Gaskonstante, T die Feuergastemperatur, $\xi = N_l/N$ der Anteil der lumineszierenden Moleküle, L die Loschmidttsche Zahl sind), ist die optisch wirksame, relative Flächenbesetzung der n Molekülabstände dicken Reaktionsschicht

$$nQ(\xi p L/RT)^{2/3}$$

und damit die durchschnittliche Strahlungsintensität der Lumineszenzschicht

$$J_0 = nhc(\xi p L/RT)^{2/3}/2\tau\lambda,$$

die also mit zunehmendem Feuerdruck auf hohe Vielfache der thermischen Strahlung anwächst, und woraus endlich die stationäre Verbrennungsgeschwindigkeit des Pulvers folgt zu

$$v = \frac{n h c (\xi p L/RT)^{2/3}}{2\gamma\tau\lambda(E_{12} + E_{23})}.$$

¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 949 [1950].