

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 zwanglos 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 ausreichend sind, um ein in sich widerspruchsfreies Bild zu gewinnen.

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

⁶ Eine Störstellenverlagerung wurde von F. Rose und H. Schmidt schon früher zur Deutung von Formierungserscheinungen 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 Pulververbrennung

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 Zersetzungen, 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

Lagerungstemperatur des Pulvers abhängige Wärmebe-träge 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 Moleküstöße 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 $s = 10$ cm Dicke der strahlenden Feuergasschicht andeutet. Daher ist auch der an sich große Einfluß der Schichtdicke der thermischen Strahlung bei der Pulververbrennung 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 Elektronen-anregung und der mit ihr gekoppelten Lumineszenzwellenlänge λ zu

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

(worin h das Plancksche 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 Moleküstöße (Stoßdämpfung) modifiziert werden.

Bei einem mittleren Molekülabstand von $(RT/\xi p L)^{1/3}$ (worin R die allgemeine Gaskonstante, T die Feuergas-temperatur, $\xi = N_1/N$ der Anteil der lumineszierenden Moleküle, L die Loschmidtsche 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

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

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

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



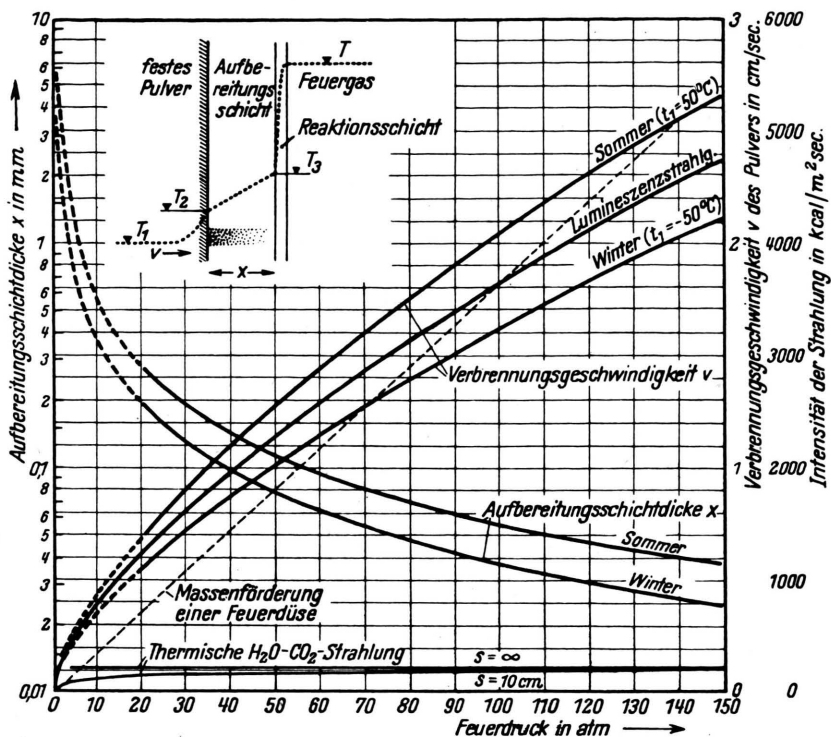


Abb. 1. Verbrennungsgeschwindigkeit, Lumineszenz- und thermische Strahlungsintensität und Aufbereitungsschichtdicke eines rauchlosen Nitroglycerin-Nitrocellulose-Pulvers von $T = 2500^\circ \text{K}$ Gleichgewichts-Verbrennungstemperatur.

v ist also in erster Linie beeinflussbar durch: Reaktionswärme, Ionisationsenergie der Reaktionsprodukte, Lumineszenzwavelength, Feuerdruck, Gleichgewichts-Verbrennungstemperatur, Pulverdichte, Lagertemperatur, Zündtemperatur, spezif. Wärme des Pulvers, Aufbereitungsenergie des verdampften Pulvers usw.

Die Beziehung enthält u. a. die bekannte Vieillesche Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Zweidrittelpotenz des Druckes, die zweifellos oft durch Stoßdämpfung der Quantenstrahlung, Verschiebung von n , ξ , T , τ , λ , E_{12} , E_{23} usw. mit wachsendem Druck noch modifiziert werden kann.

Immerhin erhält man mit ihr beispielsweise die bekannten Verhältnisse üblicher Ballistite in Pulverraketen mit $n = 17$, $\xi = 0,025$ (entspr. $c_1 = 9150 \text{ m/sec}$ und $c_1 = 5000 \text{ m/sec}$, wozu bei $M \sim 27$ nach $\lambda_{i,1} \doteq 4hc/mc^2_{i,1}$ ein Lumineszenzbereich zwischen $\lambda_i = 2050 \text{ \AA}$ und $\lambda_1 = 6880 \text{ \AA}$ gehört), ferner $E_{12} = 35/65 \text{ kcal/kg}$ (für die Lagerungstemperaturen $\pm 50^\circ \text{C}$), $E_{23} = 81 \text{ kcal/kg}$ und $\lambda = 4460 \text{ \AA}$ (violett) mit guter Genauigkeit, wie die Abbildung darstellt. Insbesondere werden die Absolutwerte der beobachteten Verbrennungsgeschwindigkeiten und die Unterschiede der Brennkammerdrücke derselben Rakete im Sommer und Winter gut wiedergegeben und die erfahrungsgemäße Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit verschiedener rauchloser Pulver von der Gleichgewichts-Verbrennungstemperatur bei festgehaltenem Feuerdruck befriedigend erfaßt.

Die Dicke x der physikalisch-chemischen Aufbereitungsschicht des Pulvers zwischen T_2 und T_3 ist dadurch bestimmt, daß das Verhältnis der in ihr absorbierten Strahlung zur durchgelassenen gleich E_{23}/E_{12} sein muß. Mit der Absorptionskonstanten $\alpha = pLQ/RT_m$ (worin T_m die Mitteltemperatur der Aufbereitungsschicht ist), ergibt sich

$$x = -\frac{\ln v \gamma E_{12}/J_0}{\alpha} = \frac{RT_m}{pLQ} \ln \frac{E_{12} + E_{23}}{E_{12}}.$$

Aus den in die Abbildung mit $Q = 2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$ eingezeichneten Zahlenwerten erkennt man sofort, daß bei kleinen Drucken millimeterdicke Schichten über der brennenden Pulveroberfläche verfügbar sein müssen und daß das Pulver in dünnen Spalten erst bei sehr hohen Drucken brennt.

Die kritische Machzahl der senkrecht zur Pulveroberfläche gerichteten Durchströmung der Aufbereitungsschicht beträgt

$$w/a' = \frac{v\gamma}{p} \sqrt{\frac{z+1}{2z} \frac{RT_m}{M}},$$

(worin fast alle Größen über dem Weg veränderlich sind), kann also bei bestimmten niedrigen Drucken p Anlaß zur thermischen Verstopfung² des eigenen Abbrandes geben, wodurch manche — besonders schnellbrennende — Pulver eine relativ hoch liegende untere Verbrennungs-

² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 230, 818 [1950].

grenze erhalten, unterhalb der sie nicht mehr stationär brennen. Für sehr dünne Stangen oder gegen x kleine Körner mit merkbar divergenter Durchströmung der Aufbereitungsschicht liegt der untere Verbrennungsgrenzdruck wesentlich tiefer als für dicke Blöcke desselben Pulvers mit daher wesentlich zylindrischer Durchströmung der Aufbereitungsschicht; innerhalb enger Pulverröhren mit konvergenter Radialströmung ist der Grenzdruck höher.

Die zwischen T_1 und T_2 im festen Pulver jeweils aufgespeicherte Wärme ist überwiegend durch die Strahlungsabsorption im Innern des festen Pulvers mittels der Absorptionskonstanten α_t bestimmt, da die Temperaturleitung vernachlässigbar bleibt, und sie beträgt $W = \gamma c_p (T_2 - T_1)/\alpha_t$. Beim Zünden wird die Zündtemperatur an der Feuerkante des festen Pulvers erreicht nach der Zeit $t = W/J_z$, wenn J_z die Intensität der Zündstrahlung ist. Bei Zündung durch Schwarzpulverabbrand beträgt die Zündzeit etwa $t = 0,3$ sec bei Atmosphärendruck und $t = 0,01$ sec bei 100 at Druck und $\alpha_t = 2 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$. Wenn während des stationären Brandes der Feuerdruck p plötzlich absinkt, also gleichzeitig J_0 geringer und x größer wird, kann sich manchmal so lange kein neuer stationärer Brand v einstellen, als die im festen Pulver gespeicherte Wärme ausreicht, um durch Sieden, Verdampfen und Gasentwicklung unter der Zündtemperatur mit Hilfe eines Leydenfrostschen Isolierphänomens die weitere Pulververbrennung zu verhindern. Der Pulverbrand erlischt zunächst, um bei genügend hoher Umgebungstemperatur nach entsprechender Abkühlung der Pulverrandschichten wieder zu zünden und unter den neuen Bedingungen stationär weiterzubrennen, wenn die untere Verbrennungsgrenzdruckgrenze nicht unterschritten wurde.

Die zur Lumineszenzintensität J_0 gehörige hohe und kurzzeitige Nichtgleichgewichts-Translationstemperatur $T_t = 2E/3R$ (worin E der Pulverheizwert), die bei Ballistiten z. B. etwa 12500°K beträgt, erklärt zwanglos die Beobachtung, daß, wenn man innerhalb der Pulverladung einer Verbrennungsbombe ein kleines Bündel elektrisch abgeschiedenen Kohlenstoffes unterbringt, in den Explosionsresten geschmolzener Kohlenstoff in Gestalt von Diamant festgestellt wird, dessen Schmelzpunkt von 4200°K wesentlich über der Gleichgewichtstemperatur der Feuergase von $T = 2500^\circ \text{K}$ liegt.

Die vorliegende Hypothese ist nach entsprechender Anpassung auch auf die Verbrennung anderer fester und flüssiger Stoffe (z. B. Kohle, Öl usw.) übertragbar.

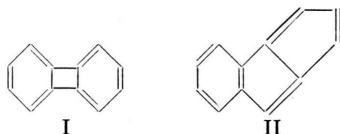
Über die Struktur des Biphenylens¹

Von F. E. Ilse †

Institut für physikal. Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Z. Naturforsch. 5a, 469 [1950]; eingeg. am 21. August 1950)

Biphenylen C_{12}H_8 wurde bisher mit zwei Sechsringen und einem Vierring formuliert (I).



Neuerdings ist von Baker² die Formulierung II vorgeschlagen worden, wonach Biphenylen als ein Kondensationsprodukt des ungesättigten Doppelfünfringsystems anzusehen wäre, dessen Synthese schon mehrere Male, aber bisher ohne Erfolg, versucht worden ist.

Wir haben für I und II unter alleiniger Berücksichtigung der unangeregten Strukturen nach Förster³ bzw. Slater und Pauling die tiefliegenden Singuletterme der π -Elektronensysteme berechnet. Die Wurzeln $q = (E - C)/A$ (E : Energie, C : Coulombintegral, A : Austauschintegral) der Säkularprobleme sind für I: $-4,13$; $-1,97$; $-1,40$; $+0,384$; $+1,517$ und für II: $-3,071$; $-1,775$; $-0,411$. Die für die Lage der längstwelligen Absorptionsbande maßgebenden Term Differenzen sind demnach für I: $2,16 |A|$ und für II: $1,296 |A|$. Die entsprechenden Wellenlängen sind für I: $270 \text{ m}\mu$ und für II: $450 \text{ m}\mu$, wenn man für $|A|$ den von Förster empirisch bestimmten Wert 49 kcal/Mol annimmt.

Von Carr, Pickett und Voris⁴ ist das Absorptionsspektrum des Biphenylens in Hexanlösung zwischen 400 und $210 \text{ m}\mu$ gemessen worden. Dabei hat sich ergeben, daß das erste Bandenmaximum bei $391,7 \text{ m}\mu$ liegt. Dieser Wert liegt dem von uns für II berechneten Wert wesentlich näher als dem für I berechneten. Wir glauben darin ein Argument für die Formulierung II sehen zu dürfen.

¹ Für die äußere Form dieser Mitteilung meines im Jahr 1949 verstorbenen Mitarbeiters F. E. Ilse trage ich die Verantwortung. H. Hartmann.

² Wilson Baker, Nature [London] 150, 37 [1942].

³ Th. Förster, Z. physik. Chem., Abt. B, 41, 287 [1938].

⁴ E. P. Carr, L. W. Pickett u. D. Voris, J. Amer. chem. Soc. 63, 3231 [1941].

ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 5b

Röntgenographischer Nachweis der direkten Oxydation des Platins*

Von Rodolfo H. Busch

Die direkte Oxydation des Pt in reinem O_2 wird röntgenographisch verfolgt; dabei zeigt sich, daß das Pt-Gitter zunächst aufgeweitet wird. Nach 30 Tagen erscheinen neben den Pt-Linien solche, die dem PtO_2 zuzuordnen sind, und nach 45 Tagen treten auch die Linien des Pt_3O_4 hervor.

* Vgl. diese Z. 5b, 130 [1950].

Die Ableitung der Elektronentheorie der chemischen Bindung und ihrer Symbolisierung in chemischen Formeln*

Von F. Seel

Aus dem valenztheoretischen Begriff des sogenannten „Valenzzustandes“ eines Atoms (oder Atom-Ions) wird die

* Vgl. diese Z. 5b, 177 [1950].