

Über die Temperaturabhängigkeit der inneren Dämpfung von weichgemachtem Polymethacrylsäuremethylester

Von E. JENCKEL und K.-H. ILLERS

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 9a, 440—450 [1954]; eingegangen am 2. Februar 1954)

Es wurde die innere Dämpfung von mit Butylacetat und Chloroform weich gemachtem Polymethacrylsäuremethylester im Temperaturbereich von -60 bis $+90^\circ$ mit einem Torsionspendel bei der konstanten Frequenz von $0,5$ Hz untersucht. Das logarithmische Dekrement weist beim reinen Polymerisat ein sehr hohes Maximum bei etwa 100° und ein kleines Nebenmaximum bei etwa 15° auf. Bei Weichmacherzusatz verschieben sich beide Maxima zu tieferen Temperaturen, jedoch das größere in stärkerem Ausmaß, so daß es das kleinere schließlich überholt. In der Nähe der Einfriertemperatur treten nach geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit oder nach Temporn Zeiteffekte auf, derart, daß das Minimum zwischen den beiden Maxima tiefer zu liegen kommt. Die Versuche lassen sich mit Hilfe eines zweifachen Maxwell'schen Modells auswerten. Die Relaxationszeiten ändern sich nach der zu erwartenden Formel $\tau = \tau_0 \exp(A/RT)$, jedoch ist die Aktivierungsenergie A im Glaszustand fast 10-mal kleiner als in der Gleichgewichtsschmelze. Das Maximum des Dekrements ist durch das Verhältnis von Relaxationszeit zu Frequenz bedingt, die Einfriertemperatur dagegen durch die Geschwindigkeit der vorherigen Abkühlung. Durch Zusatz von Weichmacher nimmt die Aktivierungsenergie der Schmelze stark ab und ebenfalls τ_{20} , entsprechend der für alle Präparate gültigen einfachen Beziehung $\log(1/\tau_{20}) = 0,57 A_2 + 2$.

Bei der Untersuchung des plastisch-elastischen Verhaltens von hochmolekularen Stoffen haben sich in den vergangenen Jahren mehr und mehr die dynamischen Versuchsmethoden in den Vordergrund geschoben. Zahlreiche Apparaturen sind entwickelt worden, in denen entweder ein Probekörper zu erzwungenen Schwingungen bei vorgegebener periodischer Kraft oder Verformung erregt wird, oder indem man ihn zu einer freien Schwingung anregt und deren Abklingen infolge innerer Dämpfung beobachtet¹⁻⁴. Insbesondere zeichnet sich die Methode der freien Torsionsschwingungen⁵⁻⁷ durch große Meßgenauigkeit, einfache Meßmethodik und geringen apparativen Aufwand aus. Sowohl in rein wissenschaftlicher als auch in anwendungstechnischer Hinsicht interessiert sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Frequenzabhängigkeit der Kenngrößen, die das plastisch-elastische Verhalten des untersuchten Stoffes beschreiben, nämlich des dynamischen Elastizitätsmoduls E als Maß der Stoffelastizität und der Verformbarkeit oder des log-Dekrements A als Maß der Energiedissipation, d. h. des Verlustes, der bei Beanspruchung im Material auftritt. Um ein vollständiges Bild des dynamischen Verhaltens des Kunststoffes zu bekommen, ist es notwendig, die Temperatur und insbesondere die Frequenz in weiten Grenzen zu variieren. Die Dimensionen der Versuchskörper und die Größe der mitschwingenden Massen erlaubt bei den freien Torsionsschwingungen jedoch nur eine Variation der Versuchszeiten um max. etwa 3 Zehnerpotenzen. Die hier mitgeteilten Versuche beschränken sich deshalb bewußt auf eine etwa konstante Frequenz von $0,5$ Hz. Es wird daher die Abhängigkeit des plastisch-elastischen Verhaltens von der Frequenz sowohl in den Versuchen als auch in der Auswertung ausdrücklich offen gelassen.

tion, d. h. des Verlustes, der bei Beanspruchung im Material auftritt. Um ein vollständiges Bild des dynamischen Verhaltens des Kunststoffes zu bekommen, ist es notwendig, die Temperatur und insbesondere die Frequenz in weiten Grenzen zu variieren. Die Dimensionen der Versuchskörper und die Größe der mitschwingenden Massen erlaubt bei den freien Torsionsschwingungen jedoch nur eine Variation der Versuchszeiten um max. etwa 3 Zehnerpotenzen. Die hier mitgeteilten Versuche beschränken sich deshalb bewußt auf eine etwa konstante Frequenz von $0,5$ Hz. Es wird daher die Abhängigkeit des plastisch-elastischen Verhaltens von der Frequenz sowohl in den Versuchen als auch in der Auswertung ausdrücklich offen gelassen.

I. Versuchsergebnisse

a) Die Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur

In dieser Arbeit wurde an Polymethacrylsäuremethylester (PMA) und verschiedenen Lösungen

¹ R. S. Marvin, Industr. Engng. Chem. **44**, 696 [1952]. Dort auch ausführliche Literaturangaben.

² J. D. Ferry u. E. R. Fitzgerald, J. Coll. Sci. **8**, I [1953].

³ L. E. Nielsen, Rev. Sci. Instrum. **22**, 690 [1951].

⁴ W. Lethersich, J. Sci. Instrum. **27**, 303 [1950].

⁵ E. Jenckel, H. Hertog u. E. Klein, Z. Naturforschg. **8a**, 255 [1953].

⁶ K. Wolf, Kunststoffe **41**, 2 [1951].

⁷ W. Kuhn u. O. Künzle, Helv. Chim. Acta **30**, 839 [1947].



bis zu 20% Lösungsmittel (Weichmacher) die innere Dämpfung bei freien Torsionsschwingungen etwa konstanter Frequenz untersucht. Als Maß derselben wurde das log. Dekrement Δ benutzt (siehe IV.).

Beim reinen PMA weist Δ abhängig von der Temperatur zwei Maxima auf (Abb. 1). Bei einer Temperatur von ca. 100°C tritt ein großes (Haupt-) Dämpfungsmaximum auf, wie es auch bei vielen anderen Stoffen gefunden wurde^{3,5,6,8}. Dort wird die Dämpfung unmeßbar groß. Der Hauptaugenmerk wurde auf ein zweites, wesentlich kleineres Dispersionsgebiet gelegt, welches bei 15°C ein Dämpfungsmaximum mit $\Delta = 0,33$ besitzt. Zwischen beiden Maxima wird bei 50°C ein Minimum mit $\Delta = 0,25$ durchlaufen. Die Existenz dieses sekundären Dispersionsgebietes wurde bereits von Schmieder und Wolf⁹, Iwayanagi und Hideshima¹⁰ sowie Heyboer, Dokking und Stavermann²² mitgeteilt, doch liegen genauere Untersuchungen und Auswertungen noch nicht vor. Deswegen wurde bei allen anderen Messungen der Temperaturbereich auf Temperaturen < 100°C beschränkt und der abfallende Ast oberhalb der Temperatur des Hauptmaximums nicht erfaßt.

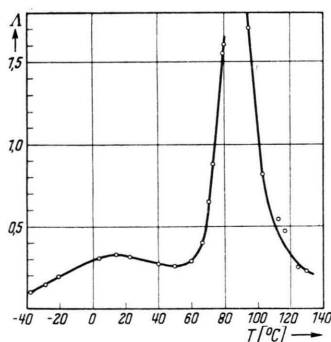


Abb. 1. Das log. Dekrement Δ im System PMA + 3% Toluol.

Weiter wurde die Dämpfung gleichartiger Probekörper gemessen, die mit Toluol, Aceton, Butylacetat und Chloroform in verschiedenen Konzentrationen weich gemacht waren. Die Ergebnisse sind in den Abb. 2, 3, 4 dargestellt (Abkühlungsgeschwindigkeit 0,5°/min). Bei Weichmacherzusatz rückt die gesamte Dämpfungskurve zu tieferen Temperaturen. Bis zu Konzentrationen von ca. 15 Gew.-% verschiebt sich der aufsteigende Ast des

Hauptmaximums einfach parallel. Bei weiterem Zusatz von Weichmacher werden die Kurven flacher und die Dämpfung im Hauptmaximum wird wahrscheinlich kleiner. Das sekundäre Dämpfungsmaximum verschiebt sich ebenfalls zu tieferen Temperaturen, aber nicht so rasch wie das Hauptmaximum, so daß es von diesem eingeholt und schließlich überdeckt wird. Bei Konzentrationen > ca. 20% Weichmachergehalt ist es nur noch als kleine Ausbuchtung im aufsteigenden Ast des Hauptmaximums

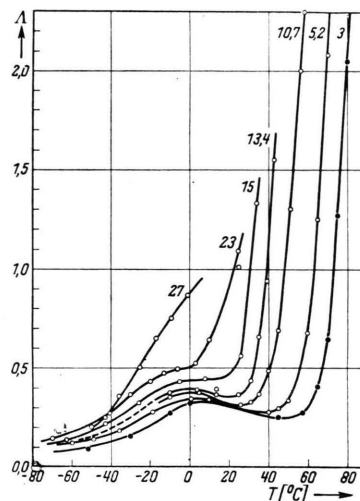


Abb. 2. Das log. Dekrement Δ im System PMA — Butylacetat. Parameter: Gew.-% Weichmacherzusatz.

zu erkennen. Von den verwendeten Weichmachern bewirkt Butylacetat die größte, Chloroform die kleinste Verschiebung der Dämpfungskurven zu tieferen Temperaturen (bezogen auf gleichen Zusatz in Gew.-%), und zwischen beiden liegen Toluol und Aceton.

Eine Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (für $P = 6000, 3000$ und 1000) wurde nicht beobachtet. (Siehe Abschn. IV.)

Die Dämpfungskurven waren sehr gut reproduzierbar, wenn man von hohen zu tiefen Temperaturen maß und dabei eine konstante Abkühlungsgeschwindigkeit einhielt.

β) Zeitliche Änderungen in der Umgebung der Einfriertemperatur

In einem Temperaturbereich zwischen 30°C und 60°C beobachtet man Zeiteffekte. Mißt man die

⁸ A. W. Nolle, J. Polymer. Sci. 5, 1 [1950].

⁹ K. Schmieder u. K. Wolf, Kolloid-Z. 127, 62 [1952].

¹⁰ S. Iwayanagi u. T. Hideshima, J. Phys. Soc. Japan 8, 365 [1953].

Dämpfung von hohen zu tiefen Temperaturen fortschreitend, so erhält man in diesem Bereich bei jeder Temperatur Dämpfungswerte, die um so kleiner sind, je geringer die Abkühlungsgeschwindigkeit ist. Kühlt man also die Probe von Meßpunkt zu Meßpunkt langsam ab (ca. $0,1^\circ/\text{min}$), so erhält

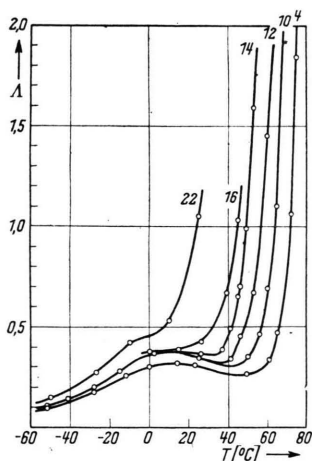


Abb. 3. Das log. Dekrement A im System PMA-Chloroform. Parameter: Gew.-% Weichmacherzusatz.

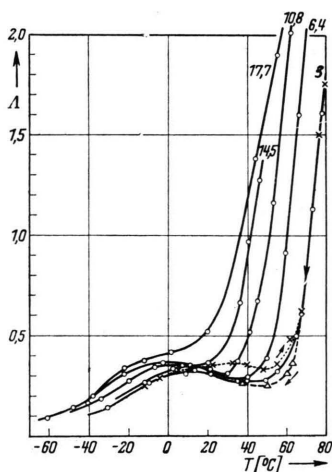


Abb. 4. Das log. Dekrement A im System PMA-Toluol. Parameter: Gew.-% Weichmacherzusatz. - - - - geringere Abkühlgeschwindigkeit.

man z. B. eine Dämpfungskurve, wie sie in Abb. 4 gestrichelt gezeichnet ist (0% Toluol). Sie verläuft unterhalb der Kurve, die mit größerer Abkühlungsgeschwindigkeit erhalten wurde ($0,5^\circ/\text{min}$; ausgezogene Kurve). Zur näheren Untersuchung der Zeiteffekte wurden Proben von einer Temperatur von 100°C ausgehend rasch auf verschiedene Temperaturen (59°C , 63°C , 71°C) abgekühlt und bei diesen

Temperaturen die Abnahme der Dämpfung mit der Zeit beobachtet. Das Abklingen mit der Verweilzeit t kann man in die empirische Gleichung (Abb. 5)

$$A = A_\infty + B e^{-t/\tau^*} \quad (1)$$

kleiden, worin A_∞ der schließlich erreichte Grenzwert und τ^* die Zeitkonstante des Abklingens bedeutet. $(A_\infty + B)$ ist die sich spontan bei Temperaturänderung einstellende Dämpfung (Verweilzeit $t=0$). Werte für B können aus diesen Experimenten nicht entnommen werden, da man wegen der Trägheit der Temperatureinstellung in der Probe nicht den Nullpunkt der Verweilzeit kennt.

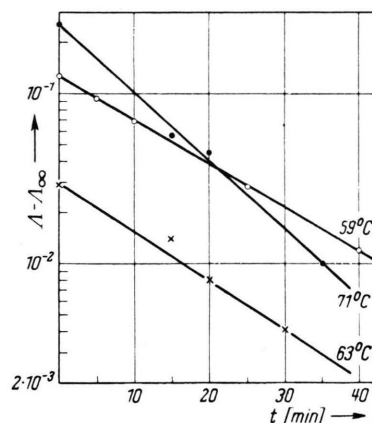


Abb. 5. Das Abklingen von A mit der Verweilzeit t .

Bei tiefen Temperaturen ($< 50^\circ\text{C}$) ist τ^* so groß, daß man das Abklingen der Dämpfung in zugänglichen Zeiten nicht mehr verfolgen kann. Nur unmittelbar unterhalb der Einfriertemperatur lassen sich Beobachtungen machen*.

Die Temperaturabhängigkeit von τ^* kann man darstellen als:

$$\tau^* = \tau_0^* e^{A_N/RT}. \quad (2)$$

Zahlenangaben in Tab. 1.

	59°C	63°C	71°C
A_∞	0,322	0,353	0,55
τ^*	16,8 min	14,5 min	10,8 min
$\tau_0^* = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ min}; A_N = 8,8 \text{ kcal/Mol}$			

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit von A_∞ und τ^* .

* Mißt man dagegen von tiefen zu hohen Temperaturen, so erhält man bei gleichem Temperaturanstieg von $0,5^\circ/\text{min}$ im allgemeinen Dämpfungskurven, die über den mit fallender Temperatur gemessenen liegen (Abb. 4, punktiert), vgl. hierzu auch G. Rehage und E. Jenckel, Über Hysteresis-Effekte eben unterhalb der Einfriertemperatur, noch unveröffentlicht.

γ) Der dynamische Torsionsmodul in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Torsionsmodul G ist definiert als Proportionalitätsfaktor zwischen Spannung und Verformung beim Scherversuch:

$$s = G \cdot \gamma \quad (3)$$

(s = Schubspannung, γ = Schubverformung). Bestimmt man G aus einem statischen Torsionsversuch, so tritt an die Stelle von s das Drehmoment M .

$$M = G \frac{r^4 \pi}{2} \frac{\alpha}{l} \quad (4)$$

(r = Radius der zylindrischen Probe; l = Länge, α = Verdrehung des freien Endes im Bogenmaß). Für rechteckige Proben ist eine Querschnittsverwölbung in Rechnung zu stellen, und man erhält nach De Saint-Venant¹¹:

$$M = G \frac{bd^3 \left(1 - 0,63 \frac{b}{d}\right)}{3} \frac{\alpha}{l} \text{ für } \frac{d}{b} < \frac{1}{3}. \quad (5)$$

Bestimmt man den Torsionsmodul nach einem dynamischen Meßverfahren, so wird wegen

$$M/\alpha = D \text{ (Direktionsmoment)}$$

und

$$D = 4 \pi^2 \Theta / \vartheta^2$$

(ϑ = Schwingungsdauer, Θ = Trägheitsmoment der mitschwingenden Massen)

$$\text{aus (4)} \quad G = \frac{8 \pi l \Theta}{\vartheta^2 r^4}, \quad (6)$$

bzw. aus (5) für rechteckige Querschnitte

$$G = \frac{12 \pi^2 l \Theta}{\vartheta^2 b d^3 \left(1 - 0,63 \frac{d}{b}\right)} = \frac{3 l}{b d^2 \left(1 - 0,63 \frac{d}{b}\right)} D. \quad (7)$$

Nach den Gln. (3)–(7) sollte der statische Modul gleich dem dynamischen sein. Diese Übereinstimmung gilt jedoch nur für den rein elastischen Stoff. Sobald Verluste auftreten, ändert sich der G -Modul mit der Versuchszeit. Für den statischen G -Modul ist die Zeit maßgebend, die zwischen Aufbringen der Spannung und Messung der Verformung verstrichen ist, während der dynamische Modul von der Frequenz abhängig wird. Grob gesprochen ist nur dann $G_{\text{stat}} = G_{\text{dyn}}$, falls die Versuchszeiten im statischen und dynamischen Versuch die gleichen sind, und für die Bestimmung des auf rein elastischer (Hookescher) Verformung beruhenden G -Moduls ist es notwendig, in beiden Fällen die Versuchs-

zeit sehr viel kleiner als die Relaxationszeit zu wählen.

Dieser Abhängigkeit des Moduls von der Versuchszeit wird besonders in der ausländischen Literatur durch Einführung des komplexen dynamischen Moduls Rechnung getragen:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega). \quad (8)$$

Darin ist

$$G' = \frac{\text{Komponente der Spannung, die mit der Verformung in Phase ist}}{\text{Verformung}},$$

$$G'' = \frac{\text{Komponente der Spannung, die mit der Verformungsgeschwindigkeit in Phase ist}}{\text{Verformungsgeschwindigkeit}}.$$

Dieser komplexe dynamische Modul ist nur für sin- oder cos-förmige Spannung und Verformung definiert.

Der absolute Betrag des dynamischen Moduls

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (9)$$

ist das Verhältnis der Gipfelwerte von Spannung und Verformung.

Der nach den Gln. (3)–(7) bestimmte G -Modul stellt aber ebenfalls nichts anderes dar als das Verhältnis von max. Spannung und max. Verformung. Will man also Ergebnisse vergleichen, die im komplexen dynamischen Modul ausgedrückt sind mit solchen, die nach den Gln. (3)–(7) berechnet wurden, so muß man auf Gl. (9) zurückgreifen.

Ferner gilt für den Phasenwinkel φ zwischen Spannung und Verformung

$$\operatorname{tg} \varphi = G''/G'$$

und für den Zusammenhang mit dem log. Dekrement

$$\Lambda = \pi \operatorname{tg} \varphi = \pi G''/G' \text{ für } \Lambda \leq 0,6.$$

Errechnet man nach Gl. (7) aus den gemessenen Schwingungsdauern den Torsionsmodul, so ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls, wie sie in Abb. 6 für das System PMA-Aceton für einige Weichmacherkonzentrationen dargestellt ist. Diese Darstellung ist im Prinzip vollkommen gleichwertig den Dämpfungskurven. Auch das sekundäre Dispensionsgebiet macht sich hier bemerkbar. Nach¹² gibt diese Darstellung aber nicht den Torsionsmodul von PMA schlechthin wieder, sondern nach oben Gesagtem den dynamischen Modul nach Gl. (9), der, je nachdem bei welcher Tempe-

¹¹ Vgl. Kohlrausch, Praktische Physik, 19. Aufl., Teubner 1950, Bd. 1, S. 84.

¹² E. Klein u. E. Jenckel, Z. Naturforschg. **7a**, 801 [1952].

ratur gemessen, von mehr oder weniger großen Relaxationseinflüssen überdeckt ist.

Im Prinzip kann auch die Darstellung des Torsionsmoduls nach Abb. 6 zur Auswertung herangezogen werden, doch ist eine theoretische Auswertung an Hand der Dämpfungskurven vorzuziehen, da diese mit größerer Genauigkeit zu bestimmen sind.

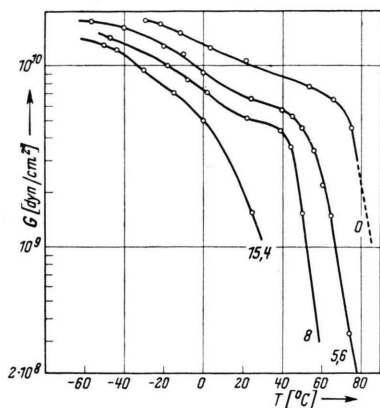


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G im System PMA-Aceton. Parameter: Gew.-% Weichmacherzusatz.

II. Auswertung mit Hilfe Maxwellscher Modelle

a) Modelltypen

Wie bei vielen anderen Problemen ist es auch hier nützlich, die experimentellen Befunde in ein Modell einzukleiden und an Hand eines solchen Modells das Verhalten des Stoffes zu studieren. Als Grundeinheit eines Modells wurde das sog. einfache Maxwellsche Modell¹³ und verschiedene Kombinationen desselben benutzt (Abb. 7).

Das Direktionsmoment der Feder D ist das Sinnbild der reversiblen elastischen Komponente, die Relaxationszeit τ das der irreversiblen Komponente. Jedes (hintereinandergeschaltete) Wertepaar D_i, τ_i soll zu einer anderen Art von „Bindungsmechanismus“ gehören. Wendet man diese Modelle auf freie Torsionsschwingungen an, indem man die Bewegungs-Differentialgleichungen aufstellt, so kann man aus deren Lösungen das log. Dekrement Λ als Funktion von D_i, τ_i ausrechnen. Dies ist in einer früheren Arbeit¹⁴ geschehen, auf die hier ver-

wiesen sein soll. Für die einzelnen Modelle ergibt sich dabei folgendes Bild:

Ein plast.-elast. Mechanismus (einfaches Maxwellsches Modell) (Abb. 7 a)

$$\Lambda = f(\tau, \vartheta_0). \quad (9a^*)$$

Ein plast.-elast. und ein rein elastischer Mechanismus (1 1/2-faches Maxwellsches Modell) (Abb. 7 b)

$$\Lambda = f(\tau, D_1/D_2, \vartheta_0). \quad (9c^*)$$

Zwei plast.-elast. Mechanismen (zweifaches Maxwellsches Modell) (Abb. 7 c)

$$\Lambda = f(\tau_1, \tau_2, D_1/D_2, \vartheta_0). \quad (9b^*)$$

Bei der Einführung dieser Modelle wird vorausgesetzt, daß die Federkonstante D als Maß der reversibel aufgespeicherten Kraft nicht von der Temperatur abhängt, abgesehen von geringfügiger Änderung des statistischen G -Moduls proportional mit T ,

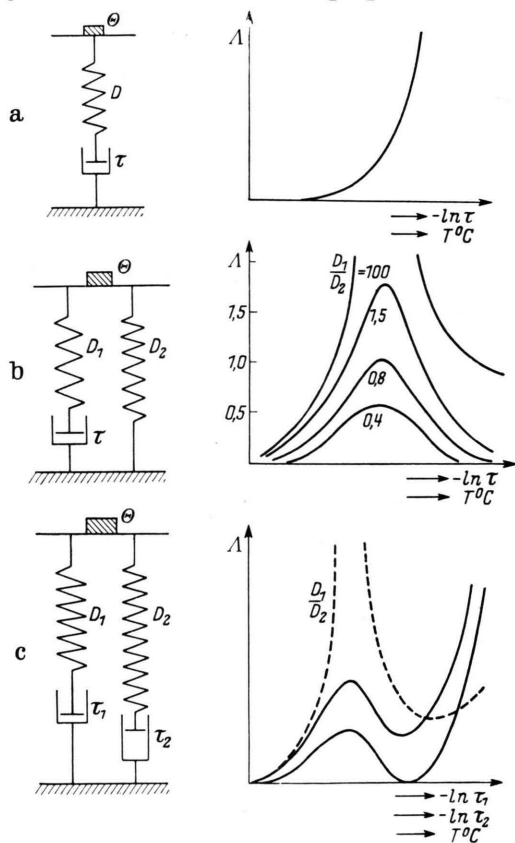


Abb. 7a-c. Verschiedene Maxwellsche Modelle mit den zugehörigen berechneten Dämpfungskurven.

a: einfaches, b: 1 1/2-faches,

c: 2-faches Maxwellsches Modell.

¹³ E. Jenckel, Kolloid-Z. **134**, 47 [1953].

¹⁴ E. Klein u. E. Jenckel, Z. Naturforsch. **7a**, 305 [1952].

* Die mit einem Stern versehenen Gln. beziehen

sich auf die entsprechenden, ausführlichen Gln. in¹⁴, die hier nur schematisch wiedergegeben sein mögen. Dort ist statt der Masse m das Trägheitsmoment Θ einzusetzen.

und die Temperaturabhängigkeit des Modells lediglich durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der „dashpots“ zustande kommt. Da nach Maxwell gilt

$$G\tau = \eta$$

und da

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{A/RT}$$

muß bei Richtigkeit obiger Annahme gelten

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{A/RT} \text{ mit } \tau_0 = \eta_0/G. \quad (10)$$

Dieser G -Modul, der sich nach Gl. (7) aus dem Direktionsmoment (Federkonstante) D des Modells berechnet, ist nun keineswegs der dynamische Modul, der ja von Frequenz und Temperatur abhängt, sondern dessen Grenzwert bei sehr tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$; $A \rightarrow 0$; rein elastisches Verhalten). Es soll deshalb hier unter dem Modul derjenige verstanden werden, der aus der bei sehr tiefen Temperaturen gemessenen Schwingungsdauer ϑ_0 nach Gl. (7) berechnet wird, d. h., die Relaxationseinflüsse machen sich nicht im Modul, sondern lediglich in der Dämpfung bemerkbar.

β) Methode der Auswertung

Die Anwendung des einfachen Maxwellischen Modells auf experimentelle Ergebnisse ist leicht. Die des $1\frac{1}{2}$ -fachen Modells wurde im wesentlichen bereits an anderer Stelle⁵ mitgeteilt. Danach wird zunächst der Gesamt-Modul aus ϑ_0 und dann das Verhältnis $G_1/G_2 = D_1/D_2$ aus der Höhe des Dämpfungsmaximums gemäß der theoretischen Dämpfungsgl. (9c*) ermittelt. Das letztere Verfahren führt bereits zu umständlichen Rechnungen. Sie werden jetzt sehr einfach, nachdem durch numerische Auswertung dieser Gleichung gefunden wurde, daß für die Dämpfung im Maximum gilt:

$$A_{\text{theor. max.}} = 1,24 \frac{D_1}{D_2} + 0,08 \text{ für } 0,1 < \frac{D_1}{D_2} < 2. \quad (11)$$

Weiter wird durch Vergleich der experimentellen und theoretischen Dämpfungskurve jeder Temperatur eine Relaxationszeit τ zugeordnet. Auch hier führt eine einfache numerische Auswertung der Gl. (9c*) zu der einfachen Beziehung

$$\tau_{A_{\text{max.}}} = 1,25 \vartheta_0 \text{ für } 10^{-3} < \vartheta_0 < 10^1 \text{ sec.} \quad (12)$$

Die beiden Gl. (11), (12) bieten eine große Vereinfachung bei der Auswertung experimenteller Dämpfungskurven insofern, als man jetzt nur noch die Kurvenschar nach Gl. (9c*) auf der τ -Achse parallel verschieben und diejenige Kurve auswählen muß,

deren Höhe A_{max} [und also nach Gl. (11) auch D_1/D_2] mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

In dem hier untersuchten Beispiel muß man jedoch, wie der Vergleich von Abb. 1 und 7c lehrt, ein 2-faches Maxwellisches Modell zugrunde legen. Beim 2-fachen Modell erhält man $A_{\text{theor.}}$ auch nach Eliminierung von ϑ_0 und D_1/D_2 als Funktion zweier Variabler, nämlich τ_1 und τ_2 . Ein direkter Vergleich von experimenteller und theoretischer Kurve ist daher nicht möglich. Liegen jedoch die beiden Dispersionsgebiete weit genug auseinander, so könnte man sie getrennt beschreiben. Bei der verhältnismäßig tiefen Temperatur des sekundären Maximums wäre nämlich das zweifache Modell in ein solches mit $\tau_2 \approx \infty$, d. h., in ein $1\frac{1}{2}$ -faches übergegangen, während andererseits bei der höheren Temperatur des zum Hauptmaximum aufsteigenden Astes wegen $\tau_1 \rightarrow 0$ ein 1-faches Maxwellisches Modell mit D_2 und τ_2 entstanden wäre. Man würde dann in der oben angedeuteten Weise die Werte D_1 , D_2 und τ_1 , τ_2 bestimmen können.

Im vorliegenden Beispiel des PMA sind jedoch die Dispersionsgebiete nicht hinreichend voneinander getrennt. Vielmehr sind in einem gewissen Temperaturbereich beim reinen PMA zwischen 20 und 60° beide Mechanismen wirksam: τ_1 ist noch nicht verschwindend klein gegenüber τ_2 geworden. Die Dämpfung verschwindet dort nicht, die Dämpfungskurve durchläuft nur ein Minimum. Auch setzt sich, wie man leicht zeigen kann, die Dämpfung in diesem Zwischenbereich nicht additiv aus dem Anteil der einzelnen Mechanismen zusammen, so daß sich die Kurve nicht „entzerren“ läßt.

Wir werden im folgenden die experimentellen Kurven derart auswerten, daß wir bei tiefen Temperaturen das $1\frac{1}{2}$ -fache Modell mit τ_1 , D_1 , D_2 , bei hohen Temperaturen das einfache Modell mit τ_2 , D_2 zugrunde legen und zusehen, wie wir bei mittleren Temperaturen (Umgebung des Minimums) die experimentellen Werte mit dem zweifachen Modell (τ_1 , τ_2 , D_1 , D_2) wiedergeben können.

γ) Das reine Polymerisat

Betrachtet man zunächst einmal eine Dämpfungskurve an reinem PMA (Abb. 8 ausgezogene Linie), so stellt sich durch Vergleich mit der theoretischen Dämpfungskurve gemäß Gl. (9a*) heraus, daß der aufsteigende Ast des Hauptmaximums in einem Temperaturbereich von ca. 20° sich durch ein einfaches Maxwellisches Modell beschreiben läßt, d. h. im $\ln \tau - 1/T$ -Diagramm ergibt sich eine Ge-

rade (Abb. 9, links). Die Temperaturabhängigkeit von τ_2 stellt sich dar als

$$\tau_2 = \tau_{20} e^{A_2/RT}. \quad (13)$$

Ferner ergibt sich für das kleine Dämpfungsmaximum bis etwa herauf zu der Temperatur des Maximums im $\ln \tau_1 - 1/T$ -Diagramm eine zweite Gerade (Abb. 9, rechts), indem man nach Abb. 7b und Gl. (9c*) ($1\frac{1}{2}$ -faches Modell) diejenige theoretische Dämpfungskurve zugrunde legt, deren $\Delta_{\max, \text{theor.}} = \Delta_{\max, \text{exp.}}$ ist.

Es gilt also wieder

$$\tau_1 = \tau_{10} e^{A_1/RT}. \quad (14)$$

Um das Zwischengebiet (10°C bis 60°C), in dem die beiden Mechanismen sich überlagern, durch ein Modell geschlossen darstellen können, muß man offenbar auf das zweifache Maxwell'sche Modell zurückgreifen. Hier ist man gezwungen, τ_1 und τ_2 in Gl. (9b*) einzusetzen und punktweise $\Delta_{\text{theor.}}$ auszurechnen. Es liegt nahe, dazu diejenigen Wertepaare τ_1, τ_2 zu nehmen, die man durch geradlinige Extrapolation von τ_1 zu höheren und τ_2 zu tieferen Temperaturen im $\ln \tau - 1/T$ -Diagramm (Abb. 9, punktiert), also gemäß Gl. (13) und (14) erhält. Das bedeutet, daß man sowohl für τ_1 als auch für τ_2 in dem Zwischenbereich gleiche Temperaturabhängigkeit voraussetzt wie unter- bzw. oberhalb. Führt man dies durch, so errechnet man eine Dämpfungskurve, die in dem fraglichen Zwischenbereich unterhalb der experimentellen Kurve verläuft (Abb. 8, punktiert). Übereinstimmung ist auch dann nicht zu erzielen, wenn man τ_2 linear extrapoliert und für τ_1 willkürliche Werte einsetzt. Wohl aber gelangt man zu einer befriedigenden Darstellung, wenn man τ_1 linear extrapoliert und einen Wert τ_2 , den wir jetzt τ_2' nennen wollen, frei wählt. Diejenigen τ_2' -Werte, die $\Delta_{\text{theor.}} = \Delta_{\text{exp.}}$ machen, logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, liegen exakt auf einer zweiten Geraden von wesentlich geringem Anstieg (Abb. 9, gestrichelt), die die erste Gerade bei einer Temperatur von 62°C schneidet. Diesen Schnittpunkt sehen wir als die Einfrier-temperatur (vgl. w. u.) an. Berücksichtigt man noch die in den Probekörpern enthaltenen Lösungsmittelreste (siehe Abschn. IV), so gelangt man zu einer Einfrier-temperatur des wirklich reinen PMA von

$73,5^\circ\text{C}$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit Werten, die aus mehreren anderen Methoden gewonnen wurden¹⁵⁻¹⁸.

Auf ähnliche Weise wurden unter Anwendung des $1\frac{1}{2}$ -fachen Maxwell'schen Modells Dämpfungskur-

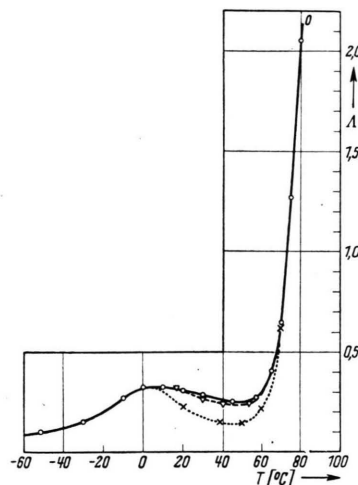


Abb. 8. Das log. Dekrement im System PMA + 3% Butylacetat. — $\Delta_{\text{exp.}}$, ---- $\Delta_{\text{theor.}}$ mit τ_1 und τ_2 berechnet, Gleichgewichtskurve mit τ_1 und τ_2' berechnet.

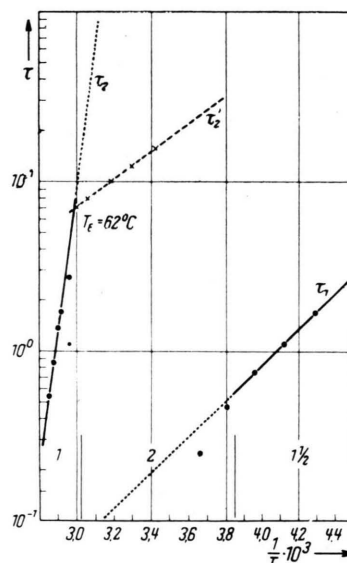


Abb. 9. Die Relaxationszeit τ im System PMA + 3% Butylacetat. 1: 1-faches, 2: 2-faches, $1\frac{1}{2}$: $1\frac{1}{2}$ -faches Maxwell'sches Modell.

* Der Index' bezieht sich im folgenden immer auf den eingefrorenen Glaszustand.

¹⁵ E. Jenckel, Kolloid Z. 120 [1951].

¹⁶ J. L. Melchior u. A. A. Petruskas, Industr. Engng. Chem. 44, 4 [1952].

¹⁷ L.V. Holroyd, R. Codrington, B. A. Mrowca u. E. Guth, J. Appl. Phys. 22, 696 [1951].

¹⁸ H. A. Robinson, R. Ruggy u. E. Slantz, J. Appl. Phys. 15, 343 [1944].

ven an Polystyrol ausgewertet und ebenfalls die Einfriertemperatur als Knickpunkt der $\log \tau - 1/T$ -Kurve gefunden⁵.

Weichgemachte Polymerisate

Bei Weichmacherzusatz rücken die beiden Dämpfungsmaxima mehr und mehr zusammen. Man kann dann nicht mehr aus der Höhe des kleinen Maximums das Verhältnis D_1/D_2 entnehmen, welches ja als Parameter in den Gln. (9b*) und (9c*) steckt.

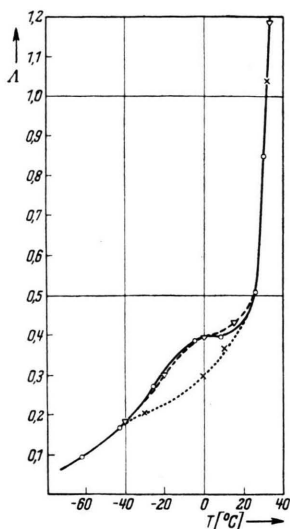


Abb. 10. Das log. Dekrement im System PMA + 15% Butylacetat. — $\Delta_{\text{exp.}}$, - - - $\Delta_{\text{theor.}}$ mit τ_1 und τ_2 berechnet, Gleichgewichtskurve mit τ_1 und τ_2 berechnet.

Für eine 15 Gew.-% Butylacetat enthaltende Probe soll die theoretische Auswertung ebenfalls mitgeteilt werden, die in der gleichen Weise durchgeführt wurde wie beim reinen PMA, mit einer einzigen zusätzlichen Annahme: Da sich die Schwingungsdauer bei sehr tiefen Temperaturen, ϑ_0 , bei gleichen Probekörpern und Trägheitsmomenten durch Zusatz von Weichmacher nicht ändert — zumindest im hier angewandten Konzentrationsbereich — ist auch wegen Gl. (7) $D_{\text{ges.}} = D_1 + D_2$ konstant. Entscheidend für die Aufteilung von $D_{\text{ges.}}$ auf D_1 und D_2 ist die Höhe des kleinen Dämpfungsmaximums, die aber nicht mehr direkt zugänglich ist. Es wurde deshalb angenommen, daß sich — in Übereinstimmung mit dem Experiment — das sekundäre Dispersionsgebiet bei Weichmacherzusatz zu tieferen Temperaturen verschiebt, die zu diesem Bindungsmechanismus gehörende maximale Dämpfung jedoch vom

Weichmacherzusatz unbeeinflusst konstant bleibt. Das bedeutet, daß, nachdem $D_{\text{ges.}} = \text{const}$ gefunden wurde, auch $D_1/D_2 = \text{const}$ angenommen wird. Diese Annahme stellt natürlich nur eine erste Näherung dar. Da für das sekundäre Dispersionsgebiet der PMA und nicht der Weichmacher verantwortlich ist, muß die Höhe dieses kleinen Dämpfungsmaximums und somit auch das Verhältnis D_1/D_2 bei Weichmacherzusatz abnehmen. Es stellt sich aber heraus, daß obige Annahme in dem zugrunde gelegten Konzentrationsbereich hinreichend genau die Beobachtungen beschreibt, wie sich gleich zeigen wird.

Die Auswertung geht wieder so vor sich, daß sich die Dämpfungskurve bei hohen bzw. tiefen Temperaturen durch ein 1-faches bzw. $1\frac{1}{2}$ -faches Maxwell'sches Modell, im dazwischen liegenden Überlagerungsgebiet jedoch nur durch ein 2-faches Modell beschreiben läßt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 10 und 11 dargestellt. Die Annahme konstanter Temperaturkoeffizienten für τ_1 und τ_2 (geradlinig extrapoliert) führt wieder zu einer erheblich

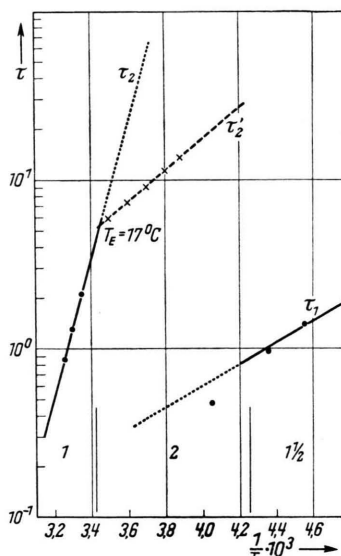


Abb. 11. Die Relaxationszeit τ im System PMA + 15% Butylacetat. 1: 1-faches, 2: 2-faches, $1\frac{1}{2}$: $1\frac{1}{2}$ -faches Maxwell'sches Modell.

unterhalb der experimentellen liegenden theoretischen Dämpfungskurve (Abb. 10, punktiert). Diejenigen τ_2 -Werte, die beide Kurven zur Deckung bringen, liegen in Abb. 11 exakt auf einer Geraden, die die Gerade für τ_2 bei der Einfriertemperatur $T_E = 17^\circ\text{C}$ schneidet.

Nimmt man eine lineare Erniedrigung der Einfriertemperatur durch Weichmacherezusatz an, so ergibt sich in unserem Fall eine mittlere Erniedrigung von $3,8^\circ/\text{Gew.}\%$ Butylacetat, während früher¹⁹ aus dem Knick der Kurve des Brechungsindex $4,8^\circ$ gefunden wurde. (Der Index 1 bezieht sich auf das sekundäre Dispersionsgebiet, 2 auf das Hauptmaximum. Der Index ' gehört zum eingefrorenen Glaszustand unterhalb T_E .)

Berechnet man unter Zugrundelegung des einfachen Maxwell'schen Modells aus den Geraden im $\ln\tau_2 - 1/T$ -Diagramm nach Gl. (13) die Aktivierungsenergie A_2 der Gleichgewichtsschmelze für die verschiedenen Konzentrationen, so sieht man, daß die Aktivierungsenergie A_2 mit zunehmendem Weichmachergehalt rasch abfällt (Tab. 2) und bei 23 Gew.-% Lösungsmittelgehalt mit 6 kcal/Mol nur noch den etwa 3-fachen Wert der Aktivierungsenergie des reinen Lösungsmittels besitzt (ca. 2 kcal/Mol, aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität gemessen).

Torsionsmoduli	$D_{ges.} = 2,28 \cdot 10^9 \text{ dyn cm};$		$G_{ges.} = 1,66 \cdot 10^{10} \text{ dyn cm}^{-2};$			
	$D_1 = 0,38 \cdot 10^9 \text{ dyn cm};$		$G_1 = 0,28 \cdot 10^{10} \text{ dyn cm}^{-2};$			
	$D_2 = 1,90 \cdot 10^9 \text{ dyn cm};$		$G_2 = 1,38 \cdot 10^{10} \text{ dyn cm}^{-2}.$			
[Gew.-%]	A_1 [kcal/Mol]	A_2 [kcal/Mol]	A_2' [kcal/Mol]	τ_{10} [sec]	τ_{20} [sec]	τ_{20}' [sec]
Butylacetat						
3	3,84	36,2	3,38	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$10^{-22,7}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
5,2	3,66	34			$10^{-21,7}$	
10,7		20,3			$10^{-19,6}$	
13,4		21,4			$10^{-14,9}$	
15	3,3	18,3	4,14	$1,6 \cdot 10^{-3}$	10^{-13}	$2,6 \cdot 10^{-3}$
23	3,2	6,1			$10^{-4,5}$	
Chloroform						
4	3,45	31		$10^{-2,25}$	$10^{-19,6}$	
10		25,4		—	$10^{-16,4}$	
12	3,14	20,3		$10^{-2,14}$	$10^{-12,3}$	
14		19,1			$10^{-12,8}$	
16		15,7			$10^{-10,9}$	
22	2,8	8,15		$10^{-2,4}$	$10^{-5,9}$	

Tab. 2. Zusammenfassung der Ergebnisse für die Systeme PMA-Butylacetat und PMA-Chloroform ($\dot{\theta}_0 = 2 \text{ sec}; \Theta = 2,28 \cdot 10^4 \text{ gr cm}^2; D_1/D_2 = 0,198$).

Bestimmt man ferner für die verschiedenen Weichmacherkonzentrationen die Relaxationszeit bei sehr hohen Temperaturen τ_{20} (Tab. 2), so ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\log(1/\tau_{20})$ und der Aktivierungsenergie A_2 über rund 20 Zehnerpotenzen (Abb. 12).

$$\log(1/\tau_{20}) = 0,57 A_2 + 2.$$

¹⁹ E. Jenckel u. R. Heusch, Kolloid-Z. **130**, 89 [1953].

Eine Verringerung von τ_2 durch Verringerung von A_2 wird also teilweise wieder dadurch ausgeglichen, daß gleichzeitig τ_{20} größer wird. Eine Beeinflussung in der gleichen Richtung fordert auch die Theorie von Eyring und Tobolski²⁰.

Es ist interessant, daß ein solcher Zusammenhang ganz allgemein bei der heterogenen Katalyse zwischen Reaktionsentropie und Aktivierungsenergie gefunden wird²¹.

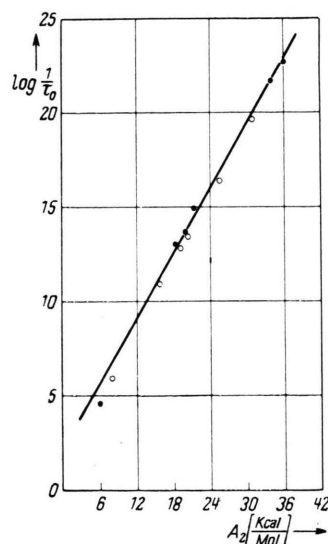


Abb. 12. Relaxationszeit τ und Aktivierungsenergie A_2 . Erniedrigung von A_2 durch Butylacetat \bullet und Chloroform \circ als Weichmacher.

III. Die Einfriertemperatur und die Temperatur des Dämpfungsmaximums

Verfolgt man bei der Abkühlung eines geschmolzenen Stoffes, bei dem Kristallisation unterbleibt und schließlich glasige Erstarrung eintritt, das Volumen, so beobachtet man einen großen Temperaturkoeffizienten bei hohen Temperaturen, jedoch einen sehr viel kleineren unterhalb einer gewissen Temperatur, der sogenannten Einfriertemperatur. Die Kurve des gegen die Temperatur aufgetragenen Volumens wird also durch zwei sich schneidende Geraden dargestellt. Man kann zeigen, daß oberhalb der Einfriertemperatur die beobachteten Volumina Gleichgewichtswerte sind, während unterhalb der Einfriertemperatur der Stoff das Bestreben hat, sein Volumen zu vermindern, bis er schließlich die Werte der Gleichgewichtsgersten erreicht, ein Ver-

²⁰ W. J. Lyons, J. Appl. Phys. **23**, 287 [1952].

²¹ E. Cremer, Z. Elektrochem. **53**, 269 [1949].

such, der praktisch allerdings nur wenige Grade unterhalb der Einfriertemperatur durchzuführen ist. Die gleichen Beobachtungen werden am Wärmehalt gemacht, dessen Kurve bei der Einfriertemperatur einen Knickpunkt aufweist, bzw. an der spezifischen Wärme, welche bei der Einfriertemperatur fast sprunghaft abnimmt. Die Einfriertemperatur ist also dadurch ausgezeichnet, daß sich bei ihr die Temperaturkoeffizienten gewisser Eigenschaften fast sprunghaft ändern, derart, daß unterhalb dieser Temperatur kleine Temperaturkoeffizienten, oberhalb große Temperaturkoeffizienten beobachtet werden.

Über das molekulare Geschehen, insbesondere auch in hochpolymeren Lösungen (weich gemachte Polymerisate), vgl. ¹⁹.

Unterwirft man dagegen den — glasigen, flüssigen oder kristallinen — Stoff bei verschiedenen Temperaturen mechanischen oder elektrischen Schwingungen, so beobachtet man bei freien Schwingungen ein Maximum der Dämpfung bei gewissen Temperaturen, wie z. B. oben gezeigt wurde, und das gleiche gilt für die Energieverluste bei erzwungenen Schwingungen. Wir wollen hier nur die Dämpfung der freien Torsionsschwingungen näher betrachten, jedoch lassen sich diese Gedankengänge sinngemäß ohne weiteres auf die erzwungenen Schwingungen übertragen.

Berechnet man die Dämpfungskurve mit Hilfe des $1\frac{1}{2}$ -fachen Maxwell-Modells, so zeigt sich in aller Schärfe, daß das Maximum durch die Korrespondenz von Schwingungsdauer ϑ und Relaxationszeit τ bedingt ist*, während der Begriff der Einfriertemperatur in dieser Rechnung überhaupt nicht vorkommt.

Unsere Messungen zeigen nun deutlich *nebeneinander* einerseits das Maximum von Δ bei einer bestimmten Temperatur, d. h. bei einer bestimmten Relaxationszeit, bei gegebener Schwingungsdauer und andererseits die sprunghafte Abnahme des Temperaturkoeffizienten einer Eigenschaft des Stoffes, in diesem Falle der Relaxationszeit τ_2 unterhalb der Einfriertemperatur. Die Existenz einer Einfriertemperatur wird noch dadurch unterstrichen, daß

* Eben wegen dieses engen Zusammenhanges zwischen Schwingungsdauer und Relaxationszeit sollte sich das Maximum auf den Kurven recht stark mit verschieben. Das ist jedoch nur geringfügig der Fall. Immerhin haben Schmieder und Wolf⁹ und Stavermann und Mitarbb.²² ein wenn auch recht breites Maximum der Dämpfung gegen die Schwin-

man bei langsamem Abkühlen oder Tempern Dämpfungskurven mit tieferem Minimum erhält. Um diesen Befund zu verstehen, muß man einen größeren τ_2 -Wert annehmen. D. h. aber: Der Wert τ_2 hat sich in Richtung auf den bei geradliniger Extrapolation aus der Schmelze oberhalb der Einfriertemperatur zu erwartenden Wert bewegt. Dieses Verhalten ist typisch für den Einfriervorgang.

Man darf also Temperatur des Dämpfungsmaximums und Einfriertemperatur *nicht* einander gleichsetzen, was durchweg geschieht und auch von uns selbst vor wenigen Jahren noch so dargestellt wurde. Das Material ist nicht eingefroren, weil es bei hinreichend kurzer Schwingungsdauer inneren Bewegungen und Verschiebungen zu folgen keine Zeit hat; diesem Umstand wird bereits durch die oben verwendete Formel von $\Delta = f(\tau, D_1/D_2, \vartheta_0)$ Rechnung getragen; er führt zu einer verminderten Dämpfung. Das Material friert glasig ein, während es von einer Temperatur auf die andere abgekühlt wird. Erst dabei entsteht die oben skizzierte charakteristische Struktur des Glases.

IV. Experimentelles

Der durch Polymerisation mit Benzoylperoxyd als Katalysator gewonnene PMA wurde durch fraktionierte Fällung mit destilliertem Wasser und Lösung in Aceton sorgfältig in 4 Fraktionen unterteilt, deren Molekulargewichte viskosimetrisch in Chloroform-Lösung von 0,5 bis 3 g/l bestimmt und nach den Formeln

$$Z_\eta = \frac{\eta_{\text{spez.}}}{c} \left(\frac{1}{1 + K_\eta \cdot \eta_{\text{spez.}}} \right) \quad \text{mit } K_\eta = 0,29$$

und $Z_\eta = KM^\alpha$ mit $\alpha = 0,81$ und $K = 5,1 \cdot 10^{-6}$ berechnet wurde; Mittelwerte aus vielen Messungen ergaben

Fraktion	I	II	III	IV
M	600 000	300 000	100 000	34 000

mit einem Fehler von $\pm 2\%$.

Zur Herstellung der Probekörper wurden die Fraktionen in den untersuchten Lösungsmitteln gelöst und durch Abdampfen des Lösungsmittels auf einer Quecksilberoberfläche Folien gewonnen, die in Streifen geschnitten wurden. Die Dimensionen der Probekörper betrugen im Durchschnitt: $l = 15$ cm, $b = 0,8$ cm, $d = 0,1$ cm. Ohne Zerstörung der Folien war es nicht mög-

gungsdauer überzeugend herleiten können. Dieses rührt offenbar nur von einer sehr breiten Verteilung der Relaxationszeiten her. Es ist jedoch bislang nicht möglich gewesen, mit unserer Vorstellung $\Delta = f(\vartheta)$ bei $\tau_i = \text{const.}$, d. h. bei $T = \text{const.}$ zu berechnen.

²² A. J. Stavermann, J. Heyboer u. P. Doking, Reprints Oxford 1953, S. 200.

lich, einen Lösungsmittelrest von ca. 3 Gew.-% aus ihnen zu entfernen. Der Lösungsmittelrest wurde nachgewiesen durch scharfes Tempern einer sehr dünnen Folie bei 190° unter einem Druck von etwa 10^{-1} Torr, wobei nach Grassie²³ noch kein Abbau stattfindet. Er mußte bei der Auswertung in Rechnung gestellt werden. Die Fraktion mit den kürzesten Ketten ($P=340$) konnte nicht verwandt werden, da sie so spröde war, daß sie bei der geringsten Beanspruchung zerbrach.

Meßapparatur

Zur Messung diente ein Torsionspendel, wie es in Abb. 13 beschrieben ist. Der Probekörper war unten fest eingespannt und oben an einem Faden von möglichst geringer Torsionssteifigkeit so über 2 Rollen frei aufgehängt, daß er sich mit der beweglichen Hülse H in vertikaler Richtung ohne Änderung der Längsspannung verschieben ließ. Die Messungen wurden ohne Aufbringen einer Längsspannung ausgeführt. Geringfügige Änderungen in b und d sowie eine Variation von l zwischen 20 cm und 4 cm hatten keinen Einfluß auf die Meßergebnisse.

Bei hohen Temperaturen wurde das Torsionspendel in einen Heizofen eingefahren, bei tiefen Temperaturen mit einem Schutzrohr versehen und in ein Kältebad getaucht. Die Temperaturkonstanz betrug mindestens $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Gemessen wurde durchweg von hohen zu tiefen Temperaturen mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von $0,5^\circ/\text{min}$. Die Messung wurde erst ausgeführt, nachdem die Probe 15 min bei der betreffenden Temperatur gewesen war.

²³ N. Grassie, J. Polymer Sci. **6**, 643 [1951].

Das log. Dekrement wurde bestimmt aus dem Verhältnis zweier um eine Schwingungsperiode auseinanderliegender Amplituden. Die Schwingungsdauer wurde mit einer Stoppuhr zwischen zwei in gleicher Richtung verlaufenden Nulldurchgängen des Lichtzeigers gemessen. A und θ waren über den Verlauf einer gesamten Schwingung konstant. Die Schwingungsdauer θ konnte durch Veränderung des Trägheitsmomentes η mittels Verschieben der Gewichte g auf dem Querbalken T beeinflußt werden.

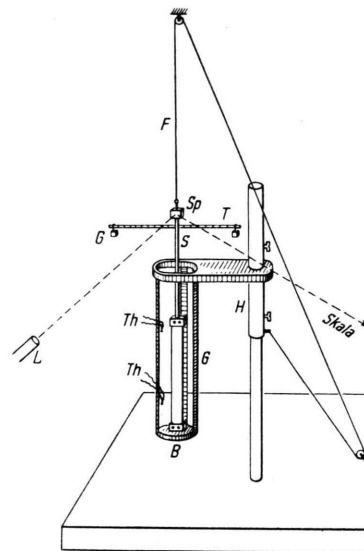


Abb. 13. Torsionspendel.

Über ein eindimensionales Modell halbleitender Verbindungen vom Typus $A^{III}B^V$

Von B. SERAPHIN

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke A.-G., Erlangen

(Z. Naturforsch. **9a**, 450—456 [1954]; eingegangen am 18. März 1954)

Im eindimensionalen Potentialmodell wird das Verhalten der Bindungsfestigkeit, der Breite der verbotenen Zone und der Beweglichkeit von Löchern und Elektronen betrachtet, wenn man vom Fall gleicher Potentialmulden zu einer Anordnung übergeht, in der jeweils eine tiefere und eine flachere Mulde aufeinander folgen. Es wird qualitative Übereinstimmung mit den Beobachtungen innerhalb einer isoelektronischen Reihe erzielt, insbesondere bezüglich des Vergleichs der $A^{III}B^V$ -Verbindungen mit dem isoelektronischen Element.

Die Halbleitereigenschaften der Verbindungen vom Typus $A^{III}B^V$ weichen von denen der vierten Gruppe in charakteristischer Weise ab. Die wesentlichsten dieser systematischen Abweichungen von den isoelektronischen Elementen der vierten

Hauptgruppe (Si, Ge, α -Sn) lassen sich in folgenden vier Punkten zusammenfassen^{1,2}:

1. Die Breite der verbotenen Energiezone zwischen Valenz- und Leitungsband nimmt zu.
2. Die Elektronenbeweglichkeit steigt an.

¹ H. Welker, Z. Naturforsch. **7a**, 744 [1952], **8a**, 248 [1953].

² H. Weiß, Z. Naturforsch. **8a**, 463 [1953].