

Art des Moderators zu interpretieren, wird der effektive Radius der Stäbe eingeführt, für diesen gilt (vgl. Anm. ³):

$$r_0 = r e^{-d/r},$$

d ist die Extrapolationslänge; hier ist $r_0 = 0,047 R$.

Die Ermittlung der (radialen) Krümmung B_r^2 erfolgt nun aus der mittleren Lebensdauer ϑ thermischer Neutronen: Es ist ⁴

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{\vartheta_0} + D_0 [B_r^2 + B_z^2] - C [B_r^2 + B_z^2]^2.$$

C , D und ϑ_0 sind aus früheren Messungen bekannt, weiterhin ist $B_z^2 = \pi^2/h_{\text{eff}}^2$. ϑ wird als Abklingzeitkonstante eines gepulsten Neutronenfeldes gemessen.

Ein Vergleich der gemessenen und der von HÄFELE für den hier vorliegenden Fall gerechneten Werte für $R B_r$ zeigt eine gute Übereinstimmung; nur bei kleinen Mittelpunktabständen treten Abweichungen auf. Sie sind indessen zu erwarten, da die Theorie voraussetzt, daß der gegenseitige Abstand der Stäbe groß gegen ihren Durchmesser ist.

³ The Reactor Handbook, Part I, Physics, S. 606.

Über Sonolumineszenz

Von P. GÜNTHER, W. ZEIL, U. GRISAR, W. LANGMANN
und E. HEIM

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Z. Naturforsch. 11 a, 882—883 [1956]; eingegangen am 23. August 1956)

Unter Sonolumineszenz soll abweichend von HARVEY ¹ nur das Leuchten von Gasblasen in beschallten Flüssigkeiten verstanden werden. Dieses tritt in charakteristischer Weise in wäßrigen, bei 0° C gesättigten Edelgaslösungen nach der Kavitationsbildung auf, und zwar mit zunehmender Intensität vom Helium zum Xenon. Im Feld stehender Wellen tritt das Leuchten stets nur im Druckbauch auf (30 und 80 kHz). Durch Elektrolytzusatz wird das Leuchten verstärkt, wie schon LEWSCHIN und RSCHEVKIN ² 1937 beobachtet hatten. Bei mit Xenon begasten 3 m-Natriumchloridlösungen erreicht es die 2000-fache Intensität wie bei elektrolytfreien Sauerstofflösungen (175 kHz), bei denen FRENZEL und SCHULTES ³ 1934 die Erscheinung entdeckt hatten (500 kHz).

Nimmt man im stehenden Schallfeld den Lichtstrom von nur einer Ebene des Druckbauches ab, so schwankt die Intensität des Lichtstromes mit der Frequenz des Schalls (30 kHz). Einzeln erkennbare Blasen bleiben über längere Zeit leuchtend.

Das Spektrum des Leuchtens einer wäßrigen Xenonlösung ergibt bei der photographischen Aufnahme ein Kontinuum, das von der Rotgrenze des verwendeten panchromatischen Films (λ ca. 6600 Å) bis ins nahe Ultraviolett reicht und drei Schwärzungsmaxima auf-

¹ Vgl. E. N. HARVEY, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2392 [1939].

² V. L. LEWSCHIN u. S. N. RSCHEVKIN, C. R. Acad. Sci. USSR (N. S.) 16, 399 [1938].

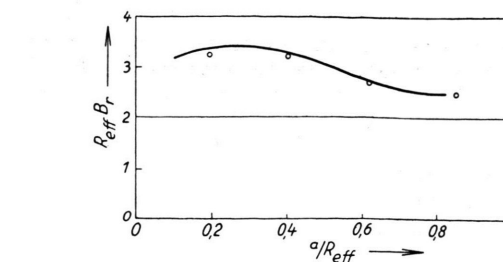


Abb. 1. „Dimensionslose“ Krümmung $R_{\text{eff}} B_r$ bei verschiedenem Mittelpunktabstand a der vier Stäbe. Die ausgezogene Kurve ist gerechnet mit $r_0/R_{\text{eff}} = 0,047$.

Es wurden auch Messungen mit nicht vollständig eingefahrenen Stäben durchgeführt; dieser Fall ist von besonderem Interesse, da er einer mathematischen Behandlung nicht zugänglich ist. Die Impulsmethode ist geeignet, derartige Fragen empirisch zu lösen.

Herrn Professor WIRTZ danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren W. HÄFELE und J. U. KOPPEL verdanke ich anregende Diskussionen.

⁴ K. H. BECKURTS, Z. Naturforsch. 11 a, 880 [1956].

weist, die der spektralen Empfindlichkeit des Aufnahmematerials entsprechen. Bei elektrolythaltigen Lösungen ist das Kontinuum im sichtbaren Spektralbereich sehr verstärkt, sonst aber unverändert. Der Wechsel vom Xenon zum Krypton ergab bei spektroskopischer Beobachtung keinen Unterschied der verstärkten Kontinua. Mit einer geeigneten Lichtfilteranordnung ergibt sich allerdings, daß bei Salzzusatz das Sichtbare gegenüber dem UV deutlich angehoben wird. Hierbei macht es keinen Unterschied, ob die Lösungen mit Xenon, Krypton oder Argon gesättigt sind.

Die Frequenz des Ultraschalls und seine Intensität beeinflussen nur die absolute Helligkeit des Leuchtens, in keiner Weise aber dessen spektrale Verteilung. Bei gleicher Intensität scheint die Helligkeit des einzelnen Leuchtvorgangs mit abnehmender Frequenz stark zu zunehmen.

Neben den stets beobachteten Kontinua treten bei fast allen Alkali- und Erdalkalisalzen Linien der entsprechenden Flammenspektren auf. Die folgenden Linien, bei denen es sich stets um den Übergang $nS \rightarrow nP$ (n = Hauptquantenzahl des Grundzustandes) handelt, konnten im Spektrum der Sonolumineszenz der mit Xenon gesättigten wäßrigen Lösungen der entsprechenden Chloride nachgewiesen werden:

Li	$\lambda = 6708 \text{ Å}$,
Na	$\lambda = 5890$ bzw. 5896 Å ,
Ca	$\lambda = 4227 \text{ Å}$,
Sr	$\lambda = 4607 \text{ Å}$,
Ba	$\lambda = 5536 \text{ Å}$.

³ H. FRENZEL u. H. SCHULTES, Z. Phys. Chem. B 27, 421 [1934].



Das Ausbleiben der entsprechenden Linien in den Sonolumineszenzspektren der Chloride von K, Rb, Cs und Mg erklärt sich daraus, daß sie entweder jenseits der Filmempfindlichkeit oder der UV-Durchlässigkeit des Glases liegen. Außer diesen Linien wurden noch Banden erhalten, und zwar bei

Na zwischen 5590 und 5710 Å,

Ca zwischen 6125 und 6310 Å,

sowie zwischen 5485 und 5585 Å,

Sr zwischen 6022 und 6120 Å,

Ba Linie oder Bande bei 4575 Å.

Die in den Spektren von Ca und Sr aufgefundenen Banden stimmen mit denen überein, die LAGERQUIST und HULDT⁴ den CaOH- bzw. SrOH-Molekülen zuordnen. Die Bande im Na-Spektrum konnte bis jetzt nicht gedeutet werden; sie ist aber auf jeden Fall gegen die bekannte Na-Linie bei 5888 Å deutlich verschoben. Ba hat zwischen 4200 und 8300 Å zahlreiche Banden; eine Zuordnung der bei 4575 Å aufgefundenen ist aber vorläufig nicht möglich.

Das Kontinuum und die Spektrallinien verhalten sich verschieden gegenüber einer hohen Ionisation des gas-

⁴ A. LAGERQUIST u. L. HULDT, Naturwiss. 42, 365 [1955].

Spektroskopische Bestimmung des absoluten Bindungsmomentes der (CH)-Bindung in langen Kohlenwasserstoff-Ketten

Von O. THEIMER

The University of Oklahoma, Department of Physics, USA
(Z. Naturforsch. 11 a, 883—884 [1956]; eing. am 17. September 1956)

Eine der leistungsfähigsten Methoden zur Bestimmung von Bindungsmomenten benützt die Intensität ultraroter Absorptionsbanden von Deformationsschwingungen¹. Um die Zahl der unbekannten Parameter in den Intensitätsformeln zu reduzieren, macht man i. a. die vereinfachende Annahme, daß der Betrag des Bindungsmomentes invariant gegen eine Drehung der Bindungsachse ist, sofern sich dabei die Länge der Bindung nicht ändert². Diese Annahme, zusammen mit der Unsicherheit in der Bestimmung der Normalkoordinaten, belastet die Berechnung von Bindungsmomenten mit großer Fehlern, nicht zu sprechen von verschiedenen experimentellen Schwierigkeiten, z. B. im Zusammenhang mit der Rotationsfeinstruktur³.

Im Falle der (CH)-Bindung können die meisten dieser Fehlerquellen ausgeschaltet werden, wenn man mit festen *n*-Paraffinen großer Kettenlänge arbeitet. Die „wagging-Schwingung“ dieser Moleküle ist vollständig durch die Symmetrie bestimmt und ist eine reine Deformationsschwingung, bei der sich alle H-Atome in

förmigen Blaseninhaltes. Setzt man einer 2 *m*-Natriumchloridlösung (etwa 100 ccm) 40 mCurie β -strahlendes Strontium (⁹⁰Sr) zu, so wird in der Sonolumineszenz die vorher sehr starke Natriumlinie beinahe völlig gelöscht, während das Kontinuum in seiner Intensität nahezu unverändert bleibt.

Der Temperaturkoeffizient des Leuchtens elektrolytfreier und elektrolythaltiger Krypton- und Xenonlösungen ist verschieden. Bei elektrolytfreien Lösungen ist der Logarithmus des Lichtstromes der Temperatur umgekehrt proportional, bei elektrolythaltigen Lösungen fällt das Leuchten mit der Temperatur langsamer ab.

Bei der Sonolumineszenz elektrolythaltiger Edelgaslösungen scheinen zwei Vorgänge zusammenzuwirken. Das Auftreten der Spektrallinien dürfte mit der Zerstäubung der Lösung beim Aufreißen der Kavitationshöhlräume zusammenhängen. Das Kontinuum scheint nahe an der Blasenoberfläche zu entstehen, wofür auch der Umstand spricht, daß verhältnismäßig große Blasen (ca. 10⁻² cm Radius) leuchten können, bei denen hohe Feldstärken im Blaseninnern schwer verständlich wären.

Das Leuchten von Luminol im Ultraschallfeld ist Chemilumineszenz infolge einer unmittelbar durch die Beschallung bewirkten Oxydation.

Phase parallel zur Molekülachse bewegen, ohne daß sich dabei die Kernabstände der (CH)-Bindungen verändern⁴. Die übliche Näherungsannahme, daß sich bei einer solchen Deformationsbewegung der Betrag des elektrischen Momentes nicht ändert, ist in diesem Falle eine strenge Konsequenz von Symmetrie⁵, und eine Rotationsfeinstruktur ist in Spektren von Festkörpern nicht vorhanden. Trotz dieser idealen Umstände gibt es noch beachtliche Schwierigkeiten. Eine der wichtigsten ist die Zuordnung der wagging-Schwingung. Neuere Untersuchungen⁵ führen zu dem Ergebnis, daß die Ultrarot-Bande bei 1370 cm⁻¹ ein unaufgelöstes Dublett ist, das sowohl der wagging-Schwingung als auch einer charakteristischen Deformationsschwingung der endständigen Methylgruppen zugeordnet werden muß. Den Beitrag der wagging-Schwingung zur Gesamtintensität des Dubletts erhält man am besten dadurch, daß man die Intensität der Bande als Funktion der Kettenlänge *N* (*N*=Zahl der C-Atome) aufträgt und die so erhaltene Kurve gegen unendliche Kettenlänge extrapoliert, wo der Beitrag der Endgruppen natürlich verschwindet. Die Extrapolation wird durch eine theoretische Formel erleichtert, derzufolge der Beitrag der Methylgruppen proportional zu 1/*N* ist, während der Beitrag der wagging-Bewegung konstant, d. h. unabhängig von *N* bleibt⁵.

Messungen des über die Bande integrierten Absorptionskoeffizienten *I*(ν) wurden für 4 kristallisierte *n*-Paraffine mit 5, 7, 23 und 36 C-Atomen durchge-

¹ H. A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren 1, S. 308 ff. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952.

² A. M. THORNDIKE, A. J. WELLS u. E. B. WILSON, J. Chem. Phys. 15, 157 [1947].

³ E. B. WILSON u. A. J. WELLS, J. Chem. Phys. 14, 578 [1946].

⁴ S. MIZUSHIMA, Structure of Molecules and Internal Rotation, S. 197 ff., Academic Press, Inc. New York 1954.

⁵ O. THEIMER, Untersuchungen über RAMAN- und Ultrarot-Intensitäten. Zur Veröffentlichung in J. Chem. Phys. vorgehen.