

Interner Bericht  
DESY F35-79/01  
Januar 1979

UNTERSUCHUNGEN ZUR HERSTELLUNG VON  
AEROGEL FÜR DIE TASSO-ČERENKOVZÄHLER

von

Rolf Riethmüller

**DESY-Bibliothek**

22. MRZ, 1979



Untersuchungen zur Herstellung von  
Aerogel für die TASSO-<sup>Y</sup>-Neutronenzähler

Experimentelle Diplomarbeit  
von  
Rolf Riehmüller

Seinen Eltern gewidmet zum Dank

II. Institut für Experimentalphysik  
der  
Universität Hamburg

Hamburg, Oktober 1978

Inhaltsverzeichnis		Seite
		26
		27
		27
		27
I.	EINLEITUNG	1
II.	GRUNDLAGEN DER AEROGELHERSTELLUNG	4
1.	Die grundsätzliche Beschreibung des Herstellungsverfahrens	4
2.	Die Hydrolyse des Kieselsäureesters	6
2.1.	Der Einfluß von Katalysatoren und Wasserkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit	7
2.2.	Der Einfluß organischer Lösungsmittel	9
2.3.	Der Einfluß der Alkoxygruppe OR	9
3.	Die Kondensation zur polymeren Kieselsäure	10
3.1.	Der Einfluß des pH-Wertes	11
3.2.	Der Einfluß organischer Lösungsmittel	14
3.3.	Das gleichzeitige Zusammenwirken von Hydrolyse und Kondensation	15
4.	Die Struktur der Gele	16
5.	Das Altern der Gele	17
6.	Der Entzug des Lösungsmittels aus dem Alkogel	18
III.	DIE BESCHREIBUNG DER VERSUCHSREIHEN	19
1.	Die technische Beschreibung der Aerogelherstellung	19
1.1.	Das Mischungsverhältnis der Chemikalien	19
1.2.	Die benutzten Chemikalien	21
1.3.	Die Herstellung des Alkogeles	22
1.4.	Der Entzug des Lösungsmittels aus dem Alkogel; die Beschreibung der Autoklavenanlage	24
IV.	VERSUCHSREIHEN ZUR CHEMIE DER ALKOGELHERSTELLUNG	28
1.	Die Gelierzeit der Alkogele	28
1.1.	Die Bestimmung der Gelierzeit	28
1.2.	Die Abhängigkeit der Gelierzeit vom pH-Wert	29
1.3.	Die Abhängigkeit der Gelierzeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels	31
2.	Die Eigenschaften der Alkogele	33
3.	Zusammenfassende Betrachtung	34
V.	DIE EIGENSCHAFTEN DER AEROGELE	35
1.	Die Qualitätskriterien	35
1.1.	Transparenz	35
1.2.	Sprünge	36
1.3.	Schrumpfen	37
1.4.	Homogenität	37
2.	Die Einflüsse auf die Qualität des Aerogels	37
2.1.	Die Reinheit des Esters	37
2.2.	Globale Unterschiede zwischen basisch und sauer katalysiertem Aerogel	39
2.3.	Die Gelierzeit	40
2.4.	Die Konzentration des Katalysators	41
2.5.	Die Art des basischen Katalysators	42
2.6.	Die Rührdauer des Mischansatzes	43
2.7.	Die Deutung der Versuchsreihen	44

	Seite		Seite		
3.	Die Messung des Brechungsindex; Untersuchungen zur Homogenität	45	6.	Die Ergebnisse der Testmessungen	68
3.1.	Das Meßprinzip	46	6.1.	Zähler I	68
3.2.	Die erforderliche Meßgenauigkeit	47	6.2.	Zähler II	71
3.3.	Die Meßergebnisse	48	6.3.	Zähler III	72
VI.	DIE SERIENHERSTELLUNG HEXAGONALER AEROGELSTÜCKE GROSSEN VOLUMENS	50	6.4.	Der Reflexionskoeffizient einer Aerogelschicht	74
1.	Die Formen	50	6.5.	Rückrechnung von Zähler III auf Zähler II	75
2.	Die Parameter des Mischansatzes	51	6.6.	Die Diskussion der Testergebnisse	77
3.	Die Eigenschaften der Stücke	52	VIII.	ZUSAMMENFASSUNG	79
VII.	TESTMESSUNGEN MIT AEROGEL ALS CERENKOV-RADIATOR	55	Anhang I.	Die kritische Temperatur	81
1.	Der Čerenkov-Effekt	55	Anhang II.	Der Brechungsindex des Aerogels	82
2.	Schwellen-Čerenkov-Zähler	57	Anhang III.	Photonennachweis in lichtstreuenden Zählern	85
3.	Aerogel als Čerenkov-Radiator	58	Literatur und Anmerkungen		87
3.1.	Die Streuung des Lichtes	58			
3.2.	Die Absorption des Lichtes	59			
3.3.	Der Nachweis des ungestreuten Čerenkov- lichtes durch eine lichtsammelnde Optik	60			
3.4.	Der Nachweis des ungestreuten und ge- streuten Čerenkovlichtes in licht- streuenden Zählern	61			
4.	Der Versuchsaufbau	62			
4.1.	Die Beschreibung der Testzähler	63			
4.2.	Die Photovervielfacherröhre	64			
4.3.	Der Aufbau des Teststrahls	64			
4.4.	Die Koinzidenz- und Impulshöhen- elektronik	65			
5.	Die Methode der Auswertung	65			
5.1.	Die Bestimmung der Photoelektronenzahl	65			
5.2.	Die Meßkorrekturen	66			

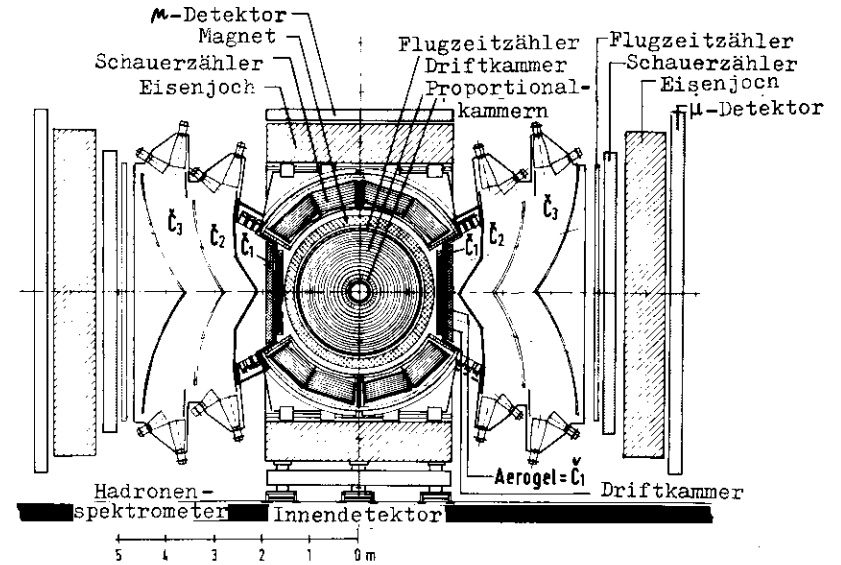
I. EINLEITUNG

Am Deutschen-Elektronen-Synchrotron (DESY) ist gegenwärtig der Elektronen-Positronen-Speicherring PETRA im Bau, der Experimente mit Schwerpunktsenergien bis zu  $2 \times 19 \text{ GeV/c}$  ermöglichen soll. An sechs Wechselwirkungs-zonen sind Detektoren geplant, welche die bei der Elektron-Positron-Vernichtung entstehenden Reaktionsprodukte nachweisen.

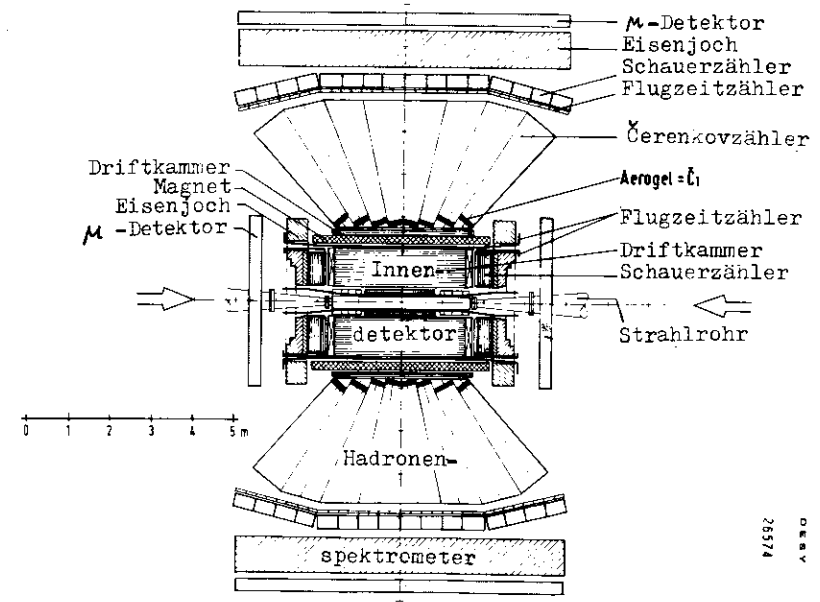
Einer von diesen ist der Solenoid-Detektor TASSO (s. Abb. 1). Seine aus vielfältigen Elementen bestehende Anordnung ermöglicht die Bestimmung von Impulsen, Energien bzw. Geschwindigkeiten der Teilchen in einem großen Teil des Raumwinkels.

Unter anderem erwartet man in den Experimenten die Erzeugung von geladenen Hadronen ( $\pi$ ,  $K$ ,  $p$ ) mit Impulsen senkrecht zur Strahlachse, die sich über einen sehr weiten Bereich erstrecken. Die Unterscheidung und Identifizierung dieser Hadronen soll durch die Bestimmung ihrer Impulse mit anschließender Geschwindigkeitstrennung erfolgen. Der Impuls wird durch die Ablenkung der Teilchen im Magnetfeld des Solenoiden und der gleichzeitigen Bestimmung ihrer Bahnspur in einem System von Proportionalkammern und einer Driftkammer gemessen.

Im Impulsbereich unterhalb von rund  $2 \text{ GeV/c}$  läßt sich die Geschwindigkeit noch mit Flugzeitählern ermitteln (s. Abb. 2). Bei höheren Impulsen wird die Geschwindigkeit mit einem dreistufigen Schwellen-Cherenkovzähler bestimmt. Die außenliegenden Gas-Cherenkovzähler ( $\check{C}_2$ ,  $\check{C}_3$ ) ermöglichen mit ihren niedrigen Brechungsindizes die Geschwindigkeitstrennung oberhalb von rund  $5 \text{ GeV/c}$ . Die Lücke zwischen diesen und den Flugzeitählern wird durch einen Cherenkovzähler ( $\check{C}_1$ ) geschlossen, der als Radiator Aerogel aus Siliziumdioxid mit einem geplanten Brechungsindex von  $n = 1,02$  enthält (s. Abb. 1 und 2) [Bra 1977].



Schnitt senkrecht zur Strahlachse



Schnitt in der horizontalen Mittelebene

Abb. 1 Der TASSO - Detektor

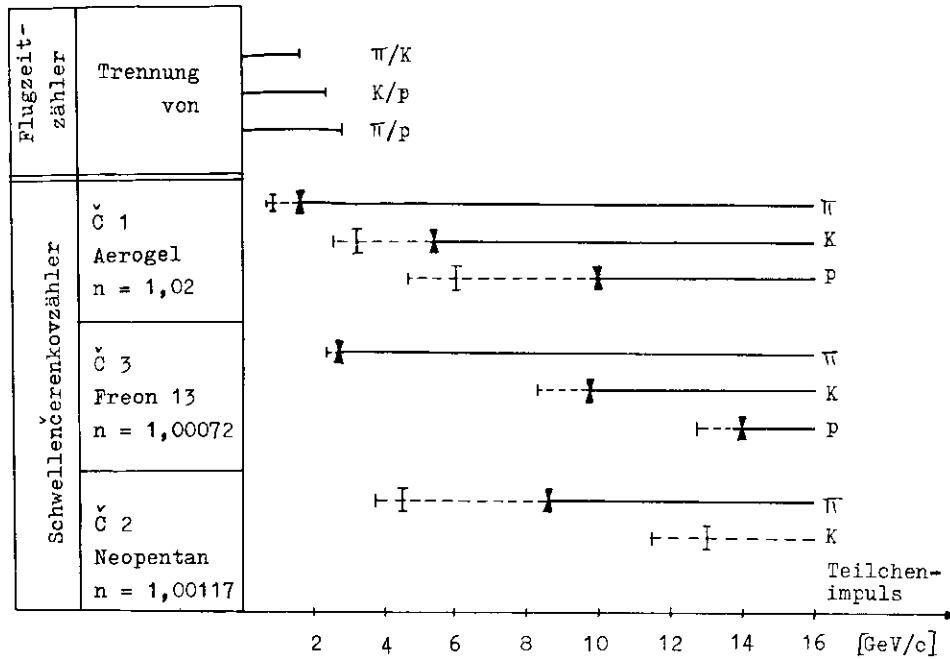


Abb. 2 Projektierte Teilchentrennung in den Flugzeitzählern und Schwellenčerenkovzählern des TASSO-Detektors [Bra 1977]

I: Schwellenimpuls    I: Nachweiswahrscheinlichkeit 80 %  
 I: Nachweiswahrscheinlichkeit 95 %

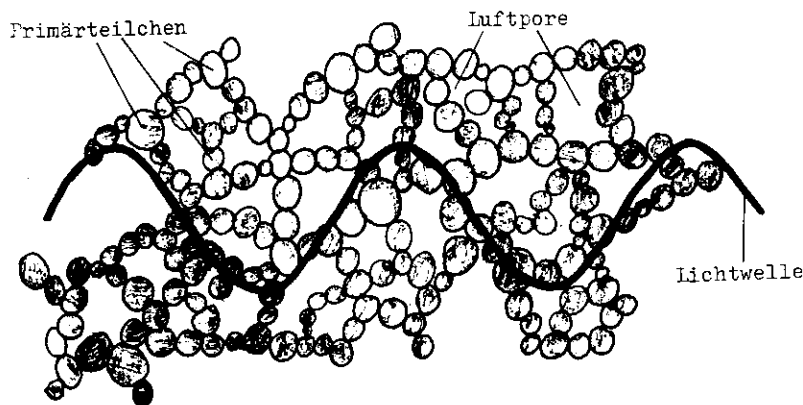


Abb. 3 Schematische Darstellung der Aerogelstruktur  
 Die Struktur ist im Idealfall so fein, daß sie vom Licht nicht mehr aufgelöst wird.

Aerogel ist ein sehr leichter Festkörper aus einer mikroskopisch kleinen Netzstruktur von "Perlenschnüren" aus Siliziumdioxid mit Luft in den Hohlräumen ("Poren") (s. Abb. 3). Der für einen Festkörper sehr geringe Brechungsindex erklärt sich daraus, daß diese Struktur von Licht über einen großen Wellenlängenbereich nicht aufgelöst werden kann. Das Licht "mittelt" daher den Brechungsindex aus den Volumenanteilen von Luft und Siliziumdioxid.

Bei entsprechender Herstellung kann man Aerogel mit einem Brechungsindex zwischen  $n = 1,01$  und  $1,06$  anfertigen. Dieser Bereich ist sonst nur mit Gasen unter hohem Druck oder tiefen Temperaturen zugänglich. Diese sind jedoch schwerer zu handhaben als der Festkörper Aerogel.

Ein einfaches Verfahren, mit dem sich Aerogel aus Siliziumdioxid in größeren Stücken für den Einsatz in Čerenkovzählern herstellen läßt, ist erst seit wenigen Jahren bekannt [Can 1974].

Seitdem sind Čerenkovzähler mit Aerogel mehrfach getestet worden (s. z.B. [Can 1974], [Bou 1976], [Bas 1977], [Ben 1978]).

Die Qualität der ersten Aerogelstücke, die im Hinblick auf den TASSO-Detektor am DESY nach einer von Cantin et al. gegebenen Rezeptur [Can 1974] hergestellt wurden, war jedoch völlig unzureichend. Die Proben besaßen ein milchiges Aussehen (starke Lichtstreuung) und überdies eine Vielzahl von Sprüngen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb nach einem geeigneten Verfahren zur Aerogelherstellung gesucht werden, das eine bessere optische Qualität der Stücke liefert. Dazu wurden zunächst die Grundlagen der chemischen Zusammenhänge der Aerogelherstellung zusammengetragen (Kap. II.) und ihre Anwendbarkeit für weitere Herstellungsverfahren studiert (Kap. IV.). Darauf wurde untersucht,

welchen Einfluß die verschiedenen Herstellungsverfahren auf die Qualität des Aerogels ausüben (Kap. V.).

Nachdem in diesen Versuchsreihen eine befriedigende Herstellung gefunden worden war, wurde mit der Serienherstellung größerer Aerogelstücke zum TASSO-Detektor begonnen (Kap. VI.). Diese Stücke wurden anschließend in einem Elektronen-Teststrahl auf ihre Brauchbarkeit als Radiatoren für Cerenkovzähler größeren Ausmaßes untersucht (Kap. VII.).

## II. GRUNDLAGEN DER AEROGELHERSTELLUNG

---

Aerogel ist ein in der Chemie der adsorbierenden Stoffe seit den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts bekannter Festkörper. Man definiert ihn als einen Stoff, der wie gewöhnliche Gele aus einem Netzwerk kolloidaler Teilchen besteht, dessen Poren jedoch im Unterschied zu diesen anstelle von Flüssigkeit mit Luft gefüllt sind [Ile 1955] (s. Abb. 3).

Im folgenden soll die von uns benutzte Technik, Aerogel des Siliziumdioxids herzustellen, im einzelnen beschrieben werden. Sie basiert auf einem schon 1928 von Inaba [Ina 1928] entwickelten Verfahren, aus Estern der Kieselsäure in alkoholischen Lösungen kolloidales Siliziumdioxid herzustellen, das der Baustein dieser Gele ist.

### II.1. Die grundsätzliche Beschreibung des Herstellungsverfahrens

---

Das von uns verwandte Herstellungsverfahren erfolgt nach folgenden Prinzipien:

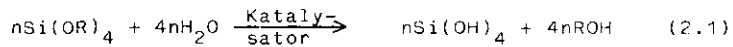
Monomere Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) ist in Lösung instabil und kondensiert zu mehrfach vernetzten Molekülen des Siliziumdioxids ( $(\text{SiO}_2)_n$ ), die kolloidale Dimensionen annehmen können (= Primärteilchen). Diese vernetzen gegenseitig ab einer bestimmten Größe zu einem Gel, in dessen Poren sich das Lösungsmittel befindet.

Die Unbeständigkeit der monomeren Kieselsäure macht es notwendig, sie vor Beginn dieser Reaktion aus anderen, beständigeren Substanzen neu herzustellen. Die von uns benutzte Methode besteht darin, einen monomeren Ester der Kieselsäure zu hydrolysieren.



Zum Aufbau der kolloidalen Riesenmoleküle finden somit zwei Reaktionsschritte statt:

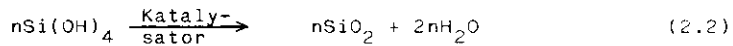
1. Hydrolyse des Esters



Alkylester der monomeren Kieselsäure; R ist ein Alkylrest      monomere ("Ortho"-) Kieselsäure      Alkohol

Da Ester und Wasser nicht mischbar sind, läuft diese Reaktion nur dann über die gesamte Mischung ab, wenn ein beiderseitiges Lösungsmittel (z.B. Alkohol) hinzugegeben wird.

2. Kondensation der Orthokieselsäure



Beide Vorgänge laufen nebeneinander unter der Steuerung desselben Katalysators ab, jedoch mit verschiedenen Geschwindigkeiten und Gesetzmäßigkeiten, was die Steuerung der Reaktion und Herstellung eines definierten Endproduktes erschwert.

Dem aus diesen Reaktionen entstandenen Gel wird danach das Lösungsmittel entzogen.

Eine Möglichkeit besteht im Verdunsten des Lösungsmittels. Da dabei starke Kapillarkräfte auf das Gelgerüst einwirken, bricht dieses zusammen, was zu einem starken Schrumpfen des Geles führt. Das entstehende Endprodukt wird als "Xerogel" bezeichnet.

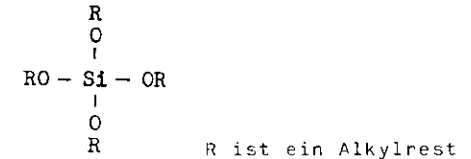
Will man das Gelgerüst erhalten, muß ihm das Lösungsmittel oberhalb seiner kritischen Temperatur entzogen werden. Für diesen Vorgang wird ein spezieller Druckkessel (Autoklav) benötigt (s. II.6.3. sowie III,1.4.).

Die folgende detaillierte Darstellung der genannten Prozesse soll beschreiben, welche Parameter den Ablauf der chemischen Reaktionen beeinflussen. Die Herstellung von Aerogel in großen Stücken mit optisch guter Qualität wurde bisher in der Industrie nicht angestrebt und ist bisher auch kein Gegenstand chemischer Grundlagenforschung gewesen. Die publizierten Arbeiten behandeln deshalb nur Einzelaspekte des gesamten Problems. An einigen Stellen ist die hier gegebene Darstellung daher mehr qualitativer Natur.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen bestätigen die getroffenen Aussagen jedoch in vielen Punkten.

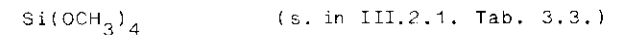
II.2. Die Hydrolyse des Kieselsäureesters

Die zur Herstellung der Orthokieselsäure benutzten Ester besitzen folgende Struktur:

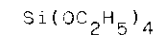


Zwei Beispiele:

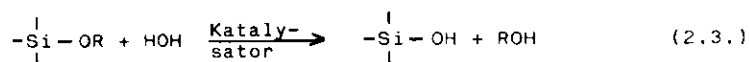
- der Methylester der Orthokieselsäure: R = CH<sub>3</sub>



- der Äthylester der Orthokieselsäure: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



In wässrigen Lösungen werden in einer exothermen Reaktion die Alkoxygruppen (OR) mit Hilfe eines Katalysators durch eine Hydroxylgruppe (OH) ersetzt:



Die hydrophoben Alkylreste des Esters verhindern seine Vermischung mit Wasser, so daß ein beiderseitiges Lösungsmittel hinzugegeben werden muß, um eine gleichmäßige Reaktion zu ermöglichen. Dafür geeignete Stoffe sind Alkohole, jedoch auch Aceton oder Dioxan [Ael 1950,1].

In meinen Versuchsreihen wurde Methanol, Isopropanol und ein Gemisch beider verwandt.

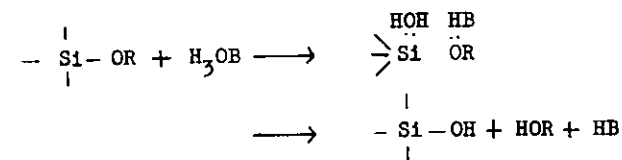
### II.2.1. Der Einfluß von Katalysatoren und Wasserkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird sowohl durch basische (z.B. NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Amine, ...) als auch durch saure Katalysatoren (z.B. HCl, HCOOH, ...) gesteuert. Zum Ablauf der Reaktion wird die Fähigkeit des Siliziumatoms, seine Valenzschale zu expandieren, ausgenutzt: neben den vier normalen Valenzbindungen kann es zwischenzeitlich mit OH<sup>-</sup>- und F<sup>-</sup>-Ionen eine fünfte und sechste aufbauen [Ael 1950,1], [Ile 1955], [Okk 1970].

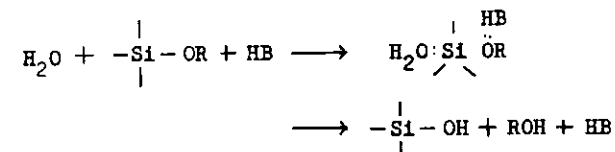
Im einzelnen vollzieht sich die Hydrolyse nach Aelion et.al. [Ael 1950,1] auf folgende Weise:

- saure Katalysatoren HB (B ist die Brönstedt-Base der Säure) können die Reaktion auf zwei Weisen in Gang setzen:

1) Anlagerung eines H<sub>3</sub>OB-Moleküls an den Ester mit nachfolgender Ladungstrennung (= zweimolekulare Reaktion):

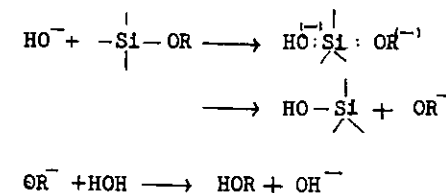


2) Anlagerung je eines H<sub>2</sub>O- und HB-Moleküls an den Ester (= dreimolekulare Reaktion):



In beiden Fällen handelt es sich also um keine ionische Katalyse. Da Wasser bei beiden Reaktionen direkt beteiligt ist, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der Konzentration des Katalysators, sondern auch von der des Wassers ab.

- Bei Einwirkung basischer Katalysatoren SOH (S ist die Brönstedt-Säure der Base) lagert sich ein OH<sup>-</sup>-Ion an das Siliziumatom an und verdrängt wegen seiner stärkeren Nukleophilität die Alkoxygruppe OR:



In diesem Falle liegt also eine ionische Katalyse vor. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird im wesentlichen durch die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen gesteuert. Wasser nimmt zwar an der Reaktion nicht direkt teil, seine Konzentration in der Lösung hat jedoch insoweit Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, als sie die Dielektrizitätskonstante der Lösung mit beeinflußt (s. folgenden Abschnitt).

### II.2.2. Der Einfluß organischer Lösungsmittel

---

Die verschiedenen Lösungsmittel besitzen unterschiedliche Dielektrizitätskonstanten und beeinflussen damit den Dissoziationsgrad der Katalysatoren. Dieses hat bei Verwendung saurer Katalysatoren keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Hydrolyse nicht von den Ionen katalysiert wird.

Dagegen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Konzentration an basischem Katalysator von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ab. Diese läuft in Lösungen höherer Dielektrizitätskonstanten schneller ab, da hier der Dissoziationsgrad und damit die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen größer ist [Ael 1950,1].

### II.2.3. Der Einfluß der Alkoxygruppe OR

---

Auch die Alkoxygruppen der Ester besitzen einen für beide Katalysatoren vorhandenen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Ihr hydrophober Charakter erschwert die ungehinderte Annäherung der Hydroxylgruppen an das Siliziumatom. Diese Eigenschaft verstärkt sich mit der Größe der Alkoxygruppen. Am größten ist dabei der Unterschied zwischen Methyl- und Äthylgruppen [Ael 1950,2].

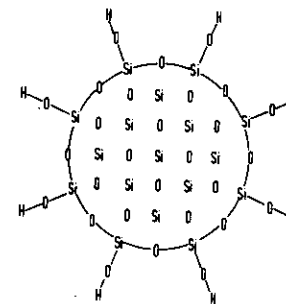


Abb. 4 Schematische Darstellung hochmolekularer Kieselsäure [Bod 1967]

Das Innere besteht aus einer amorphen Struktur von Siliziumdioxid, während die Oberfläche mit Hydroxylgruppen bedeckt ist.

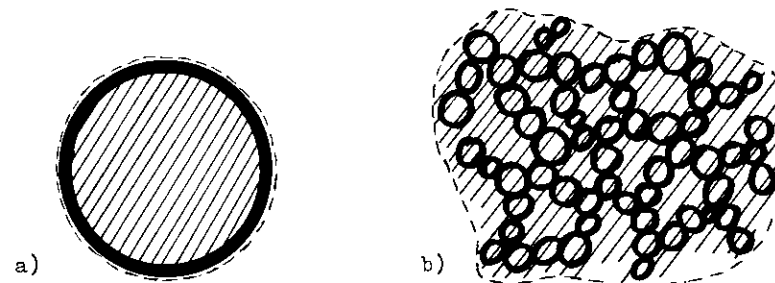


Abb. 5 Massives (a) und schwammartiges (b) Primärteilchen (nach Iler) [Ile 1955]

Beide Teilchen sollen die gleiche Masse besitzen.

So zeigten auch in unserer Gruppe durchgeführte Experimente, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Äthylester längere Zeit zur Hydrolyse benötigt als der Methylester [Kus 1978].

### II.3. Die Kondensation zur polymeren Kieselsäure

Die entstandene Kieselsäure ist in der Lösung unbeständig und polymerisiert unter Abspaltung von Wasser (s. Reaktionsgleichung (2.2.)) in einem noch nicht in allen Einzelheiten geklärten Prozeß zu Molekülen kolloidaler Dimensionen (30 - 2000 Å [Ile 1955]).

Da die Polymerisation richtungsunabhängig ist, führt sie zu einem Heranwachsen kugelförmiger Gebilde (s. Abb. 4), die unter geeigneten Bedingungen auch zu beobachten sind (Eine elektronenmikroskopische Aufnahme kolloidalen Siliziumdioxids findet sich beispielsweise bei Iler [Ile 1955]). Im Innern bestehen diese Kugeln aus einer amorphen Struktur von Siliziumdioxid [Ile 1955], [Okk 1970] und können massiv oder "schwammartig" sein [Ile 1955] (s. Abb. 5). Diese Gebilde werden "Primärteilchen" genannt. Ihre Oberfläche ist bedeckt mit Hydroxylgruppen, die an die Siliziumatome gebunden sind [Car 1940], [Bod 1967] (s. Abb. 4,6). Dadurch treten sie über Wasserstoffbrückenbindungen in Kontakt zu wässrigen und organischen Lösungen [Okk 1970] (s. Abb. 6). Diese Hydroxylgruppen sind auch verantwortlich für das starke Adsorptionsvermögen von Aerogelen und Xerogelen [Ile 1955], [Okk 1970].

Zu vermuten ist, daß sich an der Oberfläche von Primärteilchen, die aus der Hydrolyse eines Esters hervorgegangen sind, auf Grund unvollständiger Reaktionen zusätzlich Alkoxygruppen befinden.

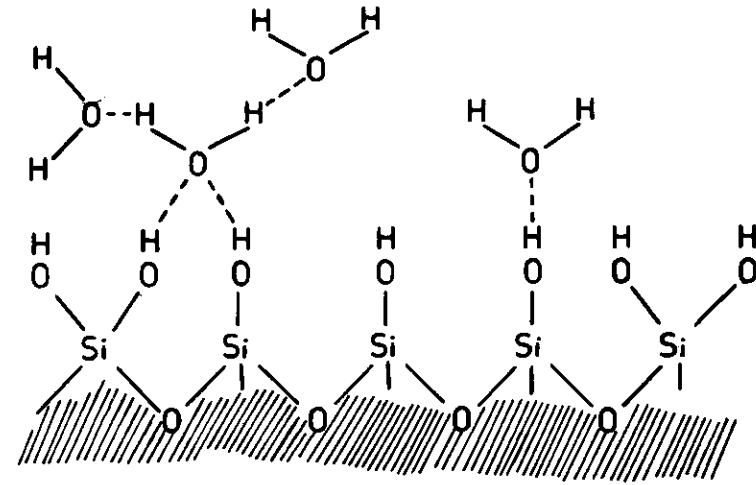


Abb. 6 Mögliche Anlagerung von Wassermolekülen an die Oberfläche der Primärteilchen [Okk 1970]  
- - - bedeutet "Wasserstoffbrückenbindung"

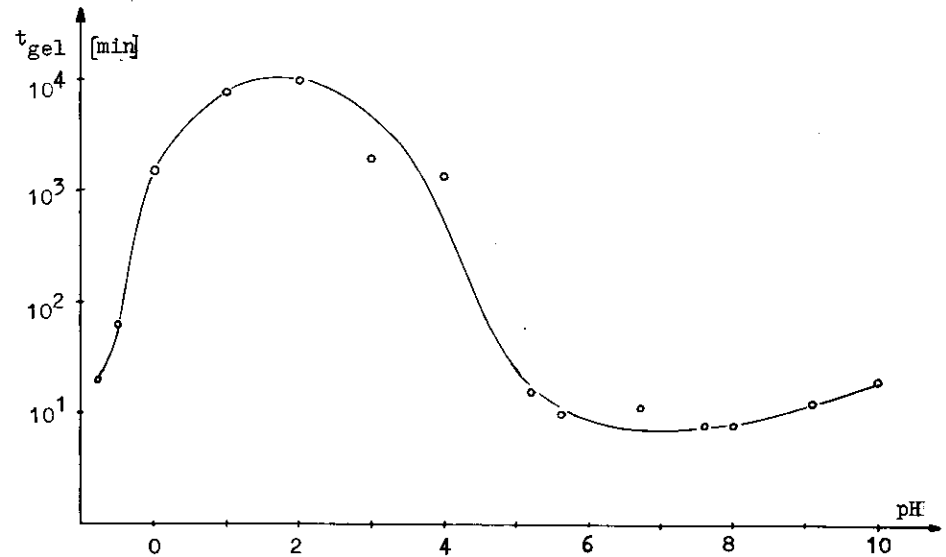


Abb. 7 Gelierzeit der Kieselsäure als Funktion des pH-Wertes nach Messungen von Okkerse et. al. [Okk 1970]

Die Kieselsäure wurde aus einer Reaktion von Wasserglas und Salzsäure hergestellt. Konzentration an SiO<sub>2</sub> in der Lösung:  
5% (pH 1-5, pH 8-10)  
2% (pH 5-8)

Ist die Reaktion so weit fortgeschritten, daß sich eine genügend hohe Konzentration an Primärteilchen in der Lösung befindet, verbinden diese sich zu einem Netzwerk aus "Perlenschnüren" (s. Abb. 3), dem Gel, dessen Hohlräume mit der Alkohol-Wasser-Lösung gefüllt sind. Deshalb wird diese Phase als "Alkogel" bezeichnet.

Die Vernetzung der Primärteilchen erfolgt wie bei der Polymerisation über die OH-Brücken.

Der Unterschied zwischen dem Wachstum der Primärteilchen durch Polymerisation und der Gelbildung besteht nach Carman (1940) darin, daß die Kondensation zu Si-O-Si-Bindungen nicht mehr zu Teilchen aus massivem Siliziumdioxid führt, sondern zu Gebilden, die nicht mehr genau aneinandergespaßt werden können [Okk 1970].

Die Struktur des Aerogels entspricht im wesentlichen der des Alkogeles, aus dem sie hervorgegangen sind. Nach Okkerse et. al. wird sie im großen Maße durch die Kondensationsgeschwindigkeit beeinflusst. Im folgenden soll deshalb zunächst erläutert werden, welche chemischen Parameter diese steuern.

### II.3.1. Der Einfluß des pH-Wertes

Als Maß für die Kondensationsgeschwindigkeit wird gewöhnlich die Stabilität der Kieselsäure in der Lösung vorwandt.

Diese ist durch die Zeitspanne, die vom Ansatz einer Lösung monomerer Kieselsäure bis zum Verfestigen der Lösung (dem Gelieren) verstreicht, kurz als Gelierzeit ( $= t_{gel}$ ) bezeichnet, bestimmt.

Um nicht auch die Reaktionsdauer der Hydrolyse des Esters berücksichtigen zu müssen, ist es für Messungen günstiger, monomere Kieselsäure aus spontan reagierenden Ausgangsstoffen herzustellen. Eine gebräuchliche Methode besteht in der Verwendung von Wasserglas ( $Na_4SiO_4$ ) und Salzsäure (HCl) in wässriger Lösung.

Versuche mit diesen Ausgangsstoffen zeigen, daß der pH-Wert der Lösung die Gelierzeit, damit die Kondensationsgeschwindigkeit drastisch beeinflusst [Okk 1970] (s. Abb. 7).

Der "N"-förmige Verlauf der Kurve wird folgendermaßen erklärt [Okk 1970]:

Das Maximum mit der kleinsten Kondensationsgeschwindigkeit liegt (relativ unabhängig von anderen Parametern) bei  $pH = 2$ . An der gleichen Stelle liegt der isoelektrische Punkt der Lösung. Die Messungen zeigen, daß links davon ( $pH < 2$ ) die Kondensationsgeschwindigkeit linear mit der  $H^+$ -Konzentration, rechts davon ( $pH > 2$ ) linear mit der  $OH^-$ -Konzentration der Lösung ansteigt. Diese Ionen katalysieren also im jeweiligen pH-Bereich die Kondensation.

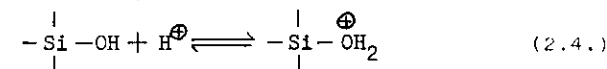
Zum Verständnis des Reaktionsschrittes sind nach Okkerse et. al. zwei Annahmen wichtig:

- 1) Silizium kann zeitweilig die Koordinationszahl gegen OH-Gruppen auf 6 erhöhen (s. II.2.1.).
- 2) Der Anteil der Reaktionen niedermolekularer und hochpolymerer Kieselsäure ist (besonders zu Anfang) klein gegenüber dem Anteil niedermolekularer Kieselsäure untereinander.

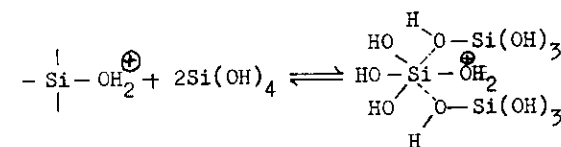
Danach ergeben sich folgende Reaktionsmodelle:

pH < 2:

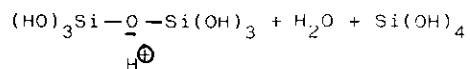
Zwischen den  $H^+$ -Ionen der Lösung und der Kieselsäure baut sich folgendes Gleichgewicht auf:



Das positiv geladene Molekül kann nun jeweils zwei OH-Gruppen von zwei Kieselsäuremolekülen an sich binden, wobei sich die Koordinationszahl von Silizium auf 6 erhöht:



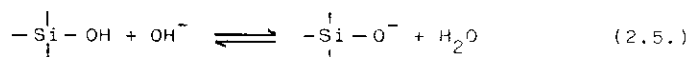
Dieser "aktivierte Komplex" zerfällt in folgender Weise:



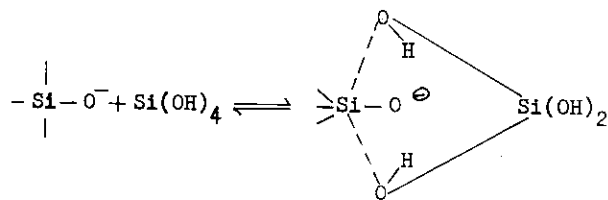
Das Proton kann durch ein  $H_2O$ - oder  $Si(OH)_4$ -Molekül entfernt werden.

pH > 2:

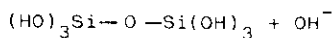
Die Kieselsäuremoleküle und die  $OH^-$ -Ionen stehen so im Gleichgewicht, daß das Kieselsäuremolekül eine negative Oberflächenladung erhält:



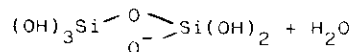
Das negativ geladene Molekül zieht zwei Hydroxylgruppen eines anderen  $Si(OH)_4$ -Moleküls heran:



Der aktivierte Komplex zerfällt in folgender Weise:



oder



Dieses Modell beschreibt auch die Beobachtung, daß die Kondensationsgeschwindigkeit von der Konzentration der Kieselsäure in der Lösung abhängt; im pH-Bereich unterhalb von zwei mit der dritten Potenz der Konzentration (dreimolekulare Reaktion), im pH-Bereich oberhalb von zwei mit

der zweiten Potenz (zweimolekulare Reaktion).

Weitere Messungen von Okkerse et. al. zeigen, daß bei konstantem pH-Wert die Reaktionsgeschwindigkeit auch durch Zugabe von Elektrolyten erhöht werden kann.

Aus diesen Ergebnissen ziehen die Autoren den Schluß, daß die auf der Oberfläche der Kieselsäuremoleküle sitzende Ladung der Katalysator des Kondensationsmechanismus ist. Diese wird, wie aus den Reaktionsgleichgewichten (2.4) und (2.5) ersichtlich, durch den pH-Wert der Lösung und darüberhinaus von der Konzentration der Elektrolyten beeinflusst.

Der Anstieg der Gelierzeit bei pH-Werten oberhalb von acht erklärt sich dadurch, daß die Zahl der effektiven Stöße, die zu einer Kondensation führen, durch das starke Anwachsen negativ geladener Teilchen abnimmt [Ile 1955].

II.3.2. Der Einfluß organischer Lösungsmittel

Die im Vergleich zu Wasser niedrigen Dielektrizitätskonstanten organischer Lösungsmittel verändern die effektiven Ladungsverhältnisse der Lösung. Somit ist bei ihrer Verwendung eine Veränderung der Kondensationsgeschwindigkeit und damit der Gelierzeit gegenüber wässrigen Lösungen zu erwarten.

Der Einfluß ist jedoch über den gesamten pH-Bereich nicht derselbe. Bei pH-Werten unterhalb von vier bilden sich über Wasserstoffbrücken organische Komplexe zwischen den Kieselsäuremolekülen und den Molekülen des Lösungsmittels, die stabilisierend wirken. Bei höheren pH-Werten jedoch macht sich mehr und mehr der Effekt bemerkbar, daß die niedrigeren Dielektrizitätskonstanten die effektiven Ladungen auf den Kieselsäuremolekülen erniedrigen. Somit steigt die Zahl effektiver Zusammenstöße von Primärteilchen wieder an, die Gelierzeit nimmt ab [Ile 1955].

Qualitativ erfährt die Gelierzeit somit die in Abbildung 8 skizzierte Änderung.

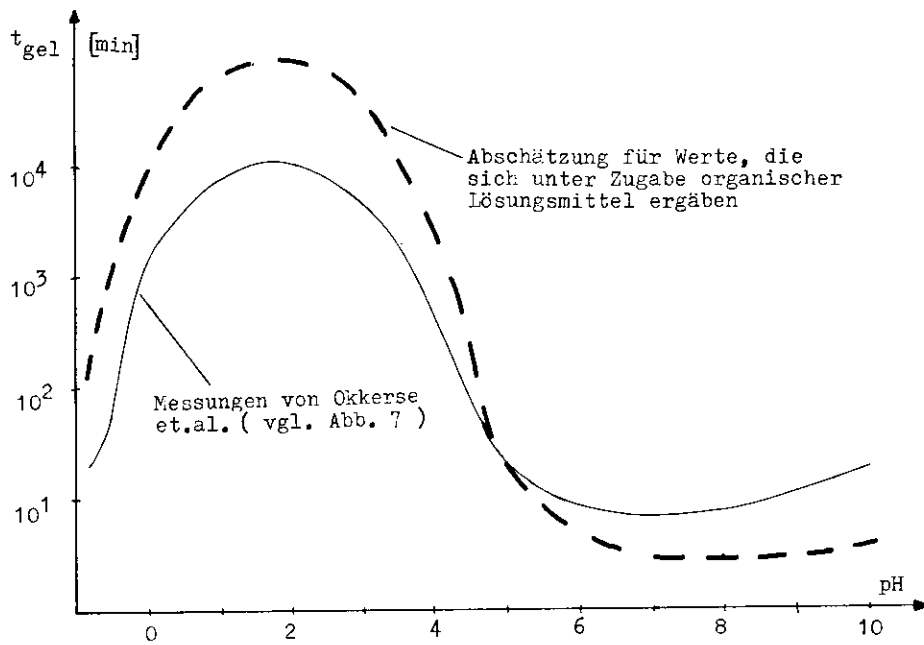


Abb. 8 Qualitative Änderung der Gelierzeit von Kieselsäure unter dem Einfluß von Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante

II.3.3. Das gleichzeitige Zusammenwirken von Hydrolyse und Kondensation

Die bisher beschriebenen Vorgänge werden kompliziert durch das gleichzeitige Ablaufen von Hydrolyse und Kondensation. Die Abhängigkeit der Gelierdauer vom pH-Wert der Lösung wird nun dadurch bestimmt, welcher der beiden Reaktionsschritte langsamer verläuft. Zudem werden wohl auch beide Reaktionsschritte unvollständig bleiben.

Da uns absolute Werte über die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht zur Verfügung standen, werden im folgenden nur qualitative Überlegungen gemacht, die jedoch im Prinzip durch die Versuchsreihen (s. Kap. IV) bestätigt werden. Genaue Aussagen sind besonders dort nicht zu treffen, wo Hydrolyse und Kondensation mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ablaufen.

Allgemein kann man annehmen, daß bei höheren Katalysatorkonzentrationen die Gelierzeit von der Kondensation, bei geringeren Konzentrationen dagegen von der Hydrolyse bestimmt sein wird.

Demnach besitzt die Gelierzeit im stark sauren und stark basischen pH-Bereich den in Abbildung 7 und 8 skizzierten Verlauf. Bei kleinen Katalysatorkonzentrationen, also in der Umgebung des pH-Wertes, den die freiwerdende Kieselsäure besitzt (nach Iler zwischen  $pH = 5$  und  $pH = 6$ ), treten dagegen die von der Hydrolyse verursachten Abweichungen ins Bild. Mit abnehmender Konzentration an saurem Katalysator wird die Dauer der Hydrolyse zunächst abnehmen, bis sich die mit wachsendem pH-Wert ansteigende Konzentration an  $OH^-$ -Ionen bemerkbar macht und die Dauer der Hydrolyse wieder abnimmt. Im Verlauf der Gelierzeit sollte sich also bei geringer Konzentration an Katalysator ein weiteres Maximum zeigen (s. Abb. 9).

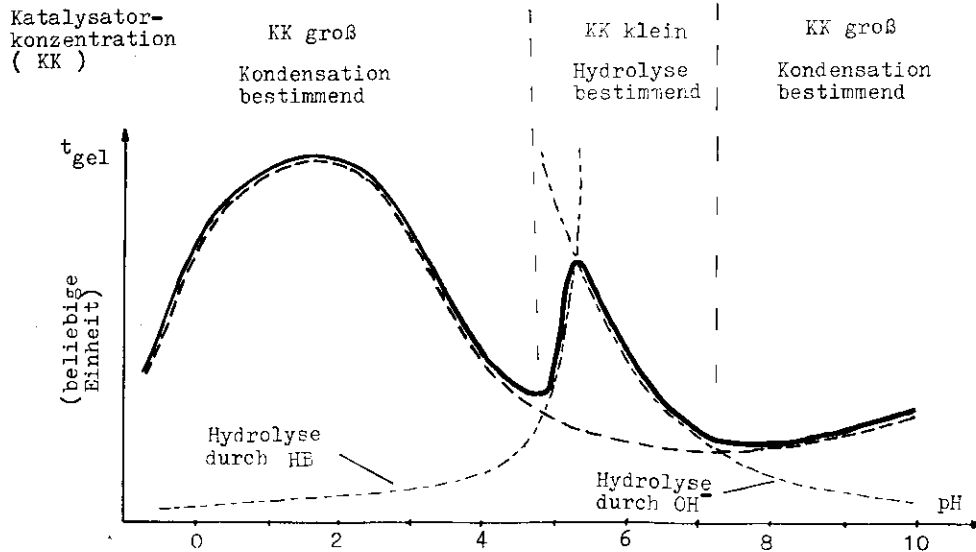


Abb. 9 Qualitativer Verlauf der Gelierzeit als Funktion des pH-Wertes für Kieselsäure, die aus der Hydrolyse eines ihrer Ester hervorgegangen ist

#### II.4. Die Struktur der Gele

---

Betrachtungen über die Struktur eines aus einem speziellen chemischen Ansatz entstandenen Geles sind für unsere Versuchsreihen von großer Bedeutung. Nur Aerogel mit genügend feiner und homogener Struktur ist optisch transparent.

Die Größe der Primärteilchen und der Poren des entstandenen Geles hängen vom chemischen Ansatz ab. Neben dem pH-Wert der Lösung und damit der Kondensationsgeschwindigkeit kann auch die Art des Katalysators eine Rolle spielen [Ile 1955], [Okk 1970].

Wie die einzelnen Größen die Struktur der von uns hergestellten Gele beeinflussen, ist der uns vorliegenden Literatur nicht direkt zu entnehmen. Dieses ist darin begründet, daß den Untersuchungen ein anderes Verfahren der Kieselsäureherstellung zu Grunde liegt (s. II.3.1.) und daß es sich bei den untersuchten Stoffen um Xerogele handelt (s. II.1.). Die dort beschriebenen Ergebnisse können daher nur mit Einschränkungen übernommen werden.

Okkerse et. al. beschreiben die Struktur von Xerogelen als Funktion des pH-Wertes. Die beobachteten Unterschiede erklären sie aus der unterschiedlichen Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäure; diese führe zu Gelen unterschiedlich großer Primärteilchen. Ihre Messungen ergeben, daß im sauren pH-Bereich hergestellte Xerogele eine sehr feinporige und homogene Struktur kleiner Primärteilchen aufweisen. Zu höheren pH-Werten hin wird die Struktur gröber, was sich in größeren Primärteilchen, einer größeren Durchschnittsgröße von Poren sowie einer stärkeren Streuung der Porenradien äußert [Okk 1970].

Diesen Ergebnissen nach liegt es nahe, Aerogel mit sauren Katalysatoren herzustellen. Es sei jedoch schon hier erwähnt, daß auch die Stabilität der Gelstruktur eine wichtige Rolle in der Aerogelherstellung spielt (s. folgenden Absatz).

#### II.5. Das Altern der Gele

---

Mit der Gelbildung ist der Ablauf weiterer Reaktionen nicht beendet. In der das Netzwerk durchdringenden Lösung befinden sich monomere und polymere Kieselsäure (= Primärteilchen) im dynamischen Gleichgewicht: monomere Kieselsäure wird von den Primärteilchen abgespalten und an anderen wieder angelagert. Dieses Gleichgewicht wird jedoch dadurch gestört, daß das Alkogerüst thermodynamisch instabil ist: es versucht, seine Oberfläche zu verkleinern. Daraus resultiert ein Nettofluß monomerer Kieselsäure von kleineren zu größeren Primärteilchen. Dieses Wachsen größerer auf Kosten kleinerer Teilchen führt zu einer Vergrößerung der Gelstruktur, die mit "Altern" bezeichnet wird [Okk 1970].

Das Ausmaß des Alterns beeinflussen zwei Größen:

1) Der pH-Wert der Lösung

Dieser bestimmt die Geschwindigkeit von Kondensation und Dekondensation.

2) Die Struktur des Geles

Je feinstrukturierter ein Gelgerüst ist, desto größer ist auch seine spezifische Oberfläche (= Oberfläche/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub>). Damit wird es aber auch thermodynamisch instabiler und empfindlicher gegen das Altern sein. Entsprechende Versuche von Okkerse et. al. zeigen, daß die spezifische Oberfläche eines feinstrukturierten Xerogeles unter gleichen Bedingungen weit stärker abnimmt als bei einem grobstrukturierten. Weiter zeigen die Autoren, daß ein gealtertes Gel gegen weitere Umstrukturierungen seines Gelgerüsts weniger empfindlich ist [Okk 1970] (s. Abb. 10).

Der Prozeß des Alterns ist für die Aerogelherstellung von großer Bedeutung, da die Alkogele beim Entzug des Lösungsmittels über einen längeren Zeitraum hinweg Temperaturen von über 250° C ausgesetzt sind (s. II.6.). Dieses sollte zum Beispiel auf Gele, die mit saurem Katalysator angesetzt wurden,



Spezifische  
Oberfläche

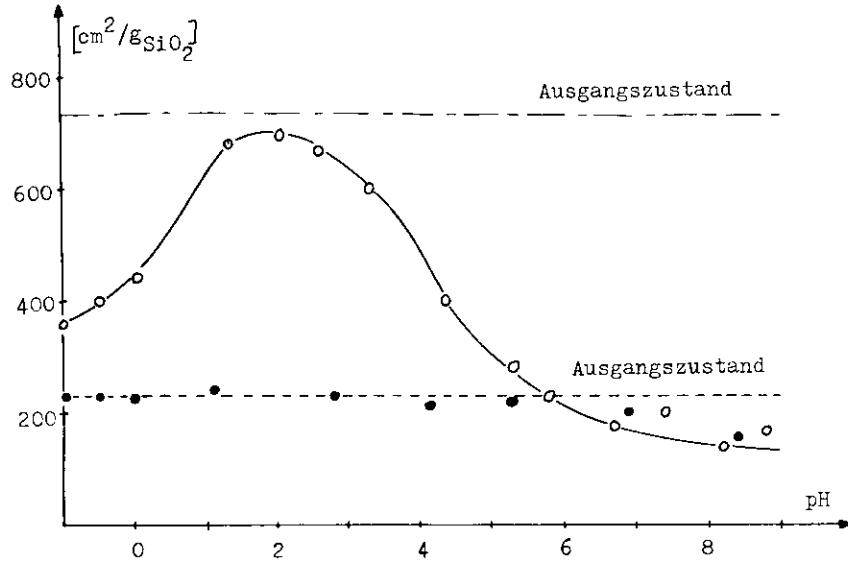


Abb. 10 Abnahme der spezifischen Oberfläche von Xerogelen durch Altern als Funktion des pH-Wertes des Lösungsmittels (nach Okkerse et. al.) [Okk 1970]

Die Xerogele wurden für 94 Stunden in Lösungen verschiedenen pH-Wertes auf 80°C erhitzt. Bei der Probe hoher spezifischer Oberfläche (—○—) erkennt man eine starke Abhängigkeit des Alterns vom pH-Wert der Lösung. Zugleich sieht man, daß diese Probe dem Altern gegenüber viel anfälliger ist als eine Probe mit niedrigerer spezifischer Oberfläche (-----, ●).

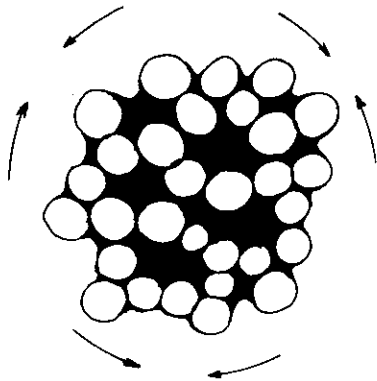


Abb. 11 Schrumpfen des Alkogeles beim Verdunsten des Lösungsmittels (nach Iler) [Ile 1955]  
Die Pfeile symbolisieren die Richtung der Oberflächenspannung.

viel stärkere Auswirkungen haben als auf Gele, die mit Basen katalysiert wurden. In den Versuchsreihen hat sich herausgestellt, daß die Stabilität des Gelgerüsts viel wichtiger für die Transparenz der Aerogele ist als eine feine, jedoch zu instabile Struktur des Alkogeles (s. Kap. V.).

#### II.6. Der Entzug des Lösungsmittels aus dem Alkogel

Zur Bildung des Aerogels muß dem Alkogel das Lösungsmittel entzogen werden.

Läßt man dieses verdunsten, so erfolgt ein Zusammenbruch der Gelstruktur und das Gel schrumpft. Verursacht wird dieses durch die starken Kapillarkräfte, die von den Hydroxyl- und Alkoxygruppen an der Oberfläche der Primärteilchen hervorgerufen werden.

Beim Verdunsten verkleinert sich die Oberfläche des Lösungsmittels und wandert in das Gel hinein. Die außen sitzenden Primärteilchen werden von ihr dabei mitgezogen (s. Abb. 11). Die in Xerogelen auftretenden Kapillarkräfte können so groß sein, daß Alkohol in ihnen kilometerweit hochsteigen könnte [Ile 1955].

Um die Gelstruktur zu erhalten, wird das Lösungsmittel dem Alkohol oberhalb seiner kritischen Temperatur entzogen (s. Anhang I), wo es nur noch in der Gasphase existiert. Damit das Lösungsmittel auf seine kritische Temperatur erhitzt werden kann, ohne zu sieden, muß es so unter Druck gehalten werden, daß es seine kritische Temperatur oberhalb des kritischen Druckes (s. Anhang I) erreicht.

Die kritische Temperatur von Methanol und Isopropanol liegt um 250°C, der kritische Druck beträgt rund 80 bar bzw. 48 bar (s. III.2.1., Tab. 3.3). Der Heizvorgang muß also in einem speziellen Druckkessel, einem Autoklaven (s. III.1.4., Abb. 12) erfolgen. Das jetzt gasförmige Lösungsmittel wird danach durch ein isothermes Entspannen des Autoklaven aus dem Alkogel herausgezogen. Die Einzelheiten dieses Vorganges sind im folgenden Kapitel III dargestellt.

III. DIE BESCHREIBUNG DER VERSUCHSREIHEN

III.1. Die technische Beschreibung der Aerogelherstellung

III.1.1. Das Mischungsverhältnis der Chemikalien

Zur Herstellung des Alkogels werden an Chemikalien benötigt:

- Ester der Kieselsäure
- Wasser
- Alkohol
- Katalysator

Das Mischungsverhältnis dieser Stoffe wird durch die folgenden Bedingungen festgelegt:

Der Anteil des Esters bestimmt im wesentlichen den Volumenanteil der Primärteilchen im Aerogel und damit dessen Brechungsindex. Zwischen dem Volumen S des Kieselsäureesters im Mischansatz, dem Volumen des Aerogels (V<sub>Ae</sub>) und dem mittleren Brechungsindex des Aerogels (n̄<sub>Ae</sub>) besteht dabei folgender Zusammenhang (s. Anhang II):

$$\bar{n}_{Ae} - 1 = \text{const} \cdot \frac{S}{V_{Ae}} \quad (3.1)$$

Für einige Mischungsverhältnisse ist der prozentuale Volumenanteil des Esters mit den dazugehörigen Brechungsindizes (aus Formel (3.1)) in Tabelle 3.1 für die einfache Näherung gegeben, daß das Volumen des Aerogels gleich der Summe der Einzelvolumina der Ausgangssubstanzen ist. Tatsächlich tritt jedoch beim Vermischen der Substanzen ein Volumenschwund von etwa 10 % auf, und die Proben schrumpfen oder wachsen im Autoklaven je nach Mischansatz.

Da beide Vorgänge für einen bestimmten Mischansatz definiert ablaufen, läßt sich der Brechungsindex des Aerogels durch den gewählten Anteil des Esters recht gut einstellen (s. Anh. II).

Tabelle 3.1 Der Brechungsindex des Aerogels in Abhängigkeit von der Konzentration des Esters im Mischansatz (für n<sub>Ae</sub> = 1; s. Anhang II)

$\bar{n}_{Aerogel}$		1,026	1,021	1,017	1,013	1,009
Volumen- anteil von	Ester (S)	2	2	2	2	2
	Alkohol (A)	3,5	5	7	10	15
	Wasser (W)	1	1	1	1	1
Konzentration des Esters		30,8%	25%	20%	15,4%	11,1%

Der Anteil des zugegebenen Wassers hat Auswirkungen auf die Vollständigkeit, die Gleichmäßigkeit sowie die Geschwindigkeit der Reaktion. Um Hydrolyse und Kondensation vollständig ablaufen zu lassen, ist eine Mindestmenge an Wasser erforderlich. Aus den Reaktionsgleichungen (2.1) und (2.2) ergibt sich, daß zur vollständigen Hydrolyse eines Moles Ester vier Mole Wasser benötigt werden, bei der nachfolgenden Kondensation jedoch zwei Mole Wasser wieder frei werden. Insgesamt müssen daher auf ein Mol Ester mindestens zwei Mole Wasser kommen. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von Estervolumen S zu Wasservolumen W von

$$S : W = 4 \quad (3.2)$$

Um jedoch eine über die gesamte Lösung gleichmäßige Reaktion zu gewährleisten, wurde immer ein höherer Anteil an Wasser hinzugegeben. Als Erfahrungswert hat sich ein Mindestverhältnis

$$S : W = 2 : 1$$

bewährt. Dieser Wasseranteil wurde jedoch in einigen Versuchsreihen erhöht (s. III.2.3.).

Hinsichtlich der Mischbarkeit von Ester und Wasser traten bei Anwesenheit von Alkohol im Bereich der Versuchsreihen keine Probleme auf.

Der Volumenanteil der verschiedenen Katalysatoren lag in den meisten Versuchsreihen unterhalb des Promillebereichs. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen des Mischansatzes.

Das Mischungsverhältnis von Ester, Alkohol (Volumenanteil A) und Wasser betrug bei Zugabe basischer Katalysatoren

$$S : A : W = 2 : 5 : 1$$

(25 % Ester)

Bei Zugabe saurer Katalysatoren wurde der Anteil des Esters aus in IV.2. dargelegten Gründen höher gewählt:

$$S : A : W = 2 : 3,5 : 1$$

(31 % Ester)

### III.1.2. Die benutzten Chemikalien

Zur Herstellung des Aerogels müssen sehr reine Chemikalien verwandt werden. Anderenfalls ergeben sich negative Auswirkungen auf die Transparenz (s. [Kus 1978]).

In allen Versuchsreihen wurde mit dem Tetramethylester der Orthokieselsäure ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , "Tetramethoxysilan") gearbeitet.

Lösungsmittel waren doppelt destilliertes Wasser sowie Methanol und Isopropanol.

Als saure Katalysatoren wurden Salzsäure (HCl) und Ameisensäure (HCOOH), als basische Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) und Natriumhydroxid (NaOH) benutzt.

Die wesentlichen Eigenschaften der genannten Chemikalien sind in den Tabellen 3.2 bis 3.4 aufgeführt.

Alle aufgeführten Stoffe sind stark gesundheitsschädlich. Der Umgang mit ihnen erfordert deshalb große Vorsicht und besondere Schutzmaßnahmen.

Tabelle 3.2 Der Ester der Kieselsäure [Dyn, Fm], [Flu, Fm]

Name	Summenformel	Molekulargewicht	$\text{SiO}_2$ -Gehalt	Lieferfirma (Warenname)	Reinheit	Dichte (bei 20°C)	Siedepunkt (bei 1,031 bar)
Tetramethoxysilan	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	152,1	39,5%	Dynamit Nobel, Troisdorf (Dynasil M)	keine Firmenangabe	1,031 g/cm <sup>3</sup>	121 °C
				Fluka Feinchemie, Ulm	"purum" (98%)	1,034 g/cm <sup>3</sup>	118- 122 °C

Tabelle 3.3 Die Lösungsmittel [Wea 1976], [Mer, Fm]

Name	Summenformel	Molekulargewicht	kritischer Druck [bar]	kritische Temperatur [°C]	Dielektrizitätskonstante	Reinheit	Lieferfirma
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	32,04	79,5	240	33,62	pro analysi	Merck Darmstadt
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,11	47,6	235	18,3	pro analysi	Merck Darmstadt
Wasser	$\text{HOH}$	18,01	221,2	374,2	80,37	doppelt destilliert	Carl Roth KG, Karlsruhe

Tabelle 3.4 Die Katalysatoren [Mer, Fm]

Name	Summenformel	Molekulargewicht	Reinheit	Konzentration des Artikels	Lieferfirma
Salzsäure	HCl	36,5	ultrarein	30 %	Merck, Darmstadt
Ameisensäure	HCOOH	46,0	pro analysi	98 - 100 %	--- " ---
Ammoniumhydroxid	$\text{NH}_4\text{OH}$	35,0	pro analysi	25 %	--- " ---
Natriumhydroxid	NaOH	40,0	pro analysi	100 % (Plätzchen)	--- " ---

Methanol und Isopropanol sind starke Nervengifte, während die Gefährlichkeit der starken Säuren und Basen in ihrer ätzenden Wirkung liegt [Küh 1974].

Besonders gefährlich ist der Methylester der Kieselsäure, der schon unter dem Einfluß jeglicher Feuchtigkeit aggressiv reagiert und anschließend vernetzt. Besonders gefährdet ist die Hornhaut der Augen, an der schon unter dem Einfluß von Esterdämpfen Schäden auftreten können, die bis zur Erblindung führen (Nekrose der Hornhaut) [Roc 1948], [Dyn, Fm]. Deshalb ist es unbedingt erforderlich, bei jeglicher Handhabung dieses Esters eine gasdichte Schutzbrille zu tragen. Zusätzlich, um auch die Atemwege nicht unnötig zu belasten, sollte unter einem Abzug gearbeitet werden.

Eine weitere Gefahrenquelle stellt die leichte Brennbarkeit von Ester und Alkoholen dar.

Zur Ausrüstung eines Aerogellabors sind also erforderlich:

- eine effektive Be- und Entlüftungsanlage
- ein Abzugsschrank zum Experimentieren
- gasdichte Schutzbrillen.

Zusätzlich gilt striktes Rauchverbot.

### III.1.3. Die Herstellung des Alkogeles

---

Bei der Herstellung des Alkogeles muß während der gesamten Reaktionsdauer für eine über den gesamten Mischansatz gleichmäßige Reaktion gesorgt werden, um eine homogene Gelstruktur zu erhalten.

Von Beginn an ist daher eine dauernde und gute Durchmischung der Chemikalien notwendig. Bei Zugabe größerer Mengen an Katalysator muß auch die freiwerdende Reaktionswärme gleichmäßig über die gesamte Lösung verteilt werden, da anderenfalls lokale Reaktionszentren entstehen, die sich als

Schlieren im Mischungsansatz bemerkbar machen. Bei kurzen Gelierzeiten sind diese auch noch in den Aerogelen sichtbar und tragen ganz erheblich zur Streuung des Lichtes bei. Durch genügend langes Rühren (bis zu 70 % der Gelierzeit) reduzieren sich diese jedoch (s. V.2.4.); auf eine Kühlung der Lösung - wie von O. Blume [Blu 1976] beschrieben - wurde daher verzichtet.

Beim Arbeiten mit schwachen Katalysatorkonzentrationen erfolgt praktisch keine Erwärmung des Mischansatzes. Hier erwies es sich als ausreichend - auch wegen der langen Gelierzeiten -, die Chemikalien einmal gut durchzumischen.

Zum Gelieren wurde die Mischung darauf in Formen gegeben, die gegen die Chemikalien resistent sowie den extremen Bedingungen im Autoklaven gewachsen waren. Gefäße aus Jenaer Glas sowie mit Einschränkungen Formen aus V2A-Stahl (s.VI.1.) erwiesen sich dazu als geeignet. Allerdings lagert sich nach mehrmaligem Gebrauch an den Wänden der Glasformen eine raue Schicht von Siliziumdioxid ab, an denen die Gele beim Schrumpfen im Autoklaven hängenbleiben können, was in der Regel zu Sprüngen führt.

Um zu verhindern, daß vor und nach dem Gelieren Alkohol aus der Probe verdunstet, wurden die Formen abgedeckt. Dafür sind handelsübliche Klarsichtfolien (z.B. Frappan) sehr gut geeignet. Sie schließen die Formen dicht ab und sind zudem gegen die im Alkogeles enthaltenen Chemikalien resistent. Allerdings verdunstet noch ein geringer Teil des Alkohols in den Luftraum der Formen, was im Normalfall jedoch zu keinen Sprüngen an der Geloberfläche führt.

Ist die Oberfläche des Geles genügend ausgehärtet (bei Gelierzeiten unterhalb 90 Minuten genügen einige Stunden), wird diese zur Sicherheit mit Alkohol Übergossen. Anschließend bleibt die Probe für einige Tage stehen. Der während dieser Zeit ablaufende Alterungsprozeß führt zu einer Stabilisierung des Gelgerüsts (s. II.5.). Diese Phase ist für die Transparenz der Aerogele von großer

Tabelle 3.5 Die technischen Daten der Autoklaven

a) Der 5 l- Autoklav [BAS]

Rauminhalt	:	5 Liter
Innendurchmesser	:	82 mm
Maximaler Betriebsdruck	:	330 bar
Maximale Betriebstemperatur	:	400°C
Dichtung	:	Aluminiumringe

b) Der 50 l- Autoklav [Haa], [Haa, Fm]

Rauminhalt	:	50 Liter
Innendurchmesser	:	ca. 258 mm
Maximaler Betriebsdruck	:	300 bar
Maximale Betriebstemperatur	:	300°C

Die Dichtung erfolgt über den konusförmigen Schliff der Deckelunterseite und des oberen Kesselrandes.

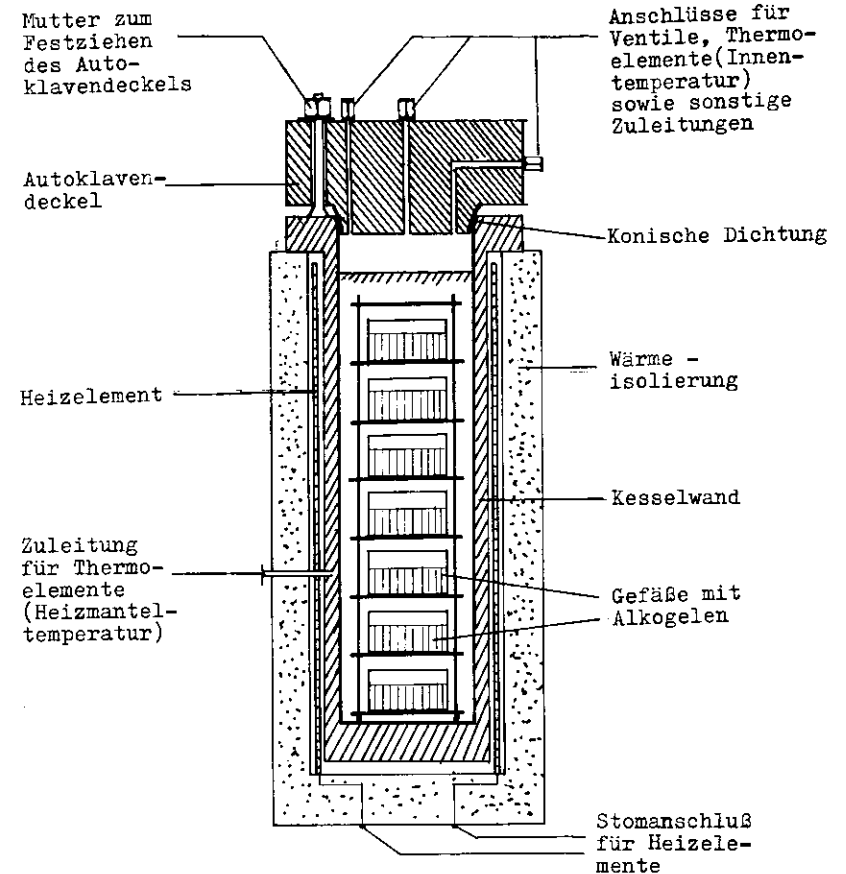


Abb. 12 Querschnitt durch den von uns verwandten 50 l-Autoklaven [Haa]

Kernstück des Autoklaven ist der Autoklavenkessel, der aus einem chemisch resistenten Stahl (Remanit 4571) gearbeitet ist. Der Deckel mit Konusdichtung verschließt den Autoklaven.

Bedeutung. Aerogele mit zu kurzer Alterungszeit weisen in der Regel eine sehr schlechte Transparenz auf (s. [Kus 1978]). Die notwendige Dauer des Alterns hängt von der Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäure im Lösungsmittel des Alkogeles ab. Aus unseren Versuchen hat sich als Faustregel herausgestellt, daß die Dauer mindestens das dreißig- bis vierzigfache der Gelierzeit betragen sollte.

III.1.4. Der Entzug des Lösungsmittels aus dem Alkogel; die Beschreibung der Autoklavenanlage

Für den Entzug des Lösungsmittels (vgl. II.6.) standen uns zwei Autoklaven zur Verfügung:

- Ein Autoklav mit einem Volumeninhalt von 5 Litern [BAS], der zur Durchführung von Testserien benutzt wurde. Seine technischen Daten sind in Tabelle 3.5a aufgeführt, die Beschreibung seiner Temperatur- und Druckregelung findet sich in [Kus 1978].
- Ein Autoklav mit einem Rauminhalt von 50 Litern (s. Abb. 12). Dieser diente zur Serienherstellung größerer, hexagonaler Aerogelstücke und ist derzeit bei der laufenden Aerogelproduktion für die Čerenkovzähler des TASSO-Detektors in Betrieb. Seine technischen Daten sind Tabelle 3.5b zu entnehmen.

Der Übersichtsplan zur Temperatur- und Druckregelung dieses Autoklaven ist in Abb. 13 dargestellt. Die Regelung der Innentemperatur erfolgt über den Vergleich der Spannung, die ein Thermoelement am Autoklavenmantel liefert, mit einer zeitlich vorprogrammierten Sollwertspannung. In einem Regler wird die Abweichung beider in ein Spannungssignal umgewandelt. Dieses steuert Thyristor-Stellglieder an, die beim Zünden ihrer Thyristoren den Heizkreis einschalten. Die Zündfrequenz wird dabei durch die Höhe des einlaufenden Spannungssignals geregelt. Die Stärke des Temperaturanstiegs und der Endwert sind bei der von uns verwendeten Anlage individuell wählbar.

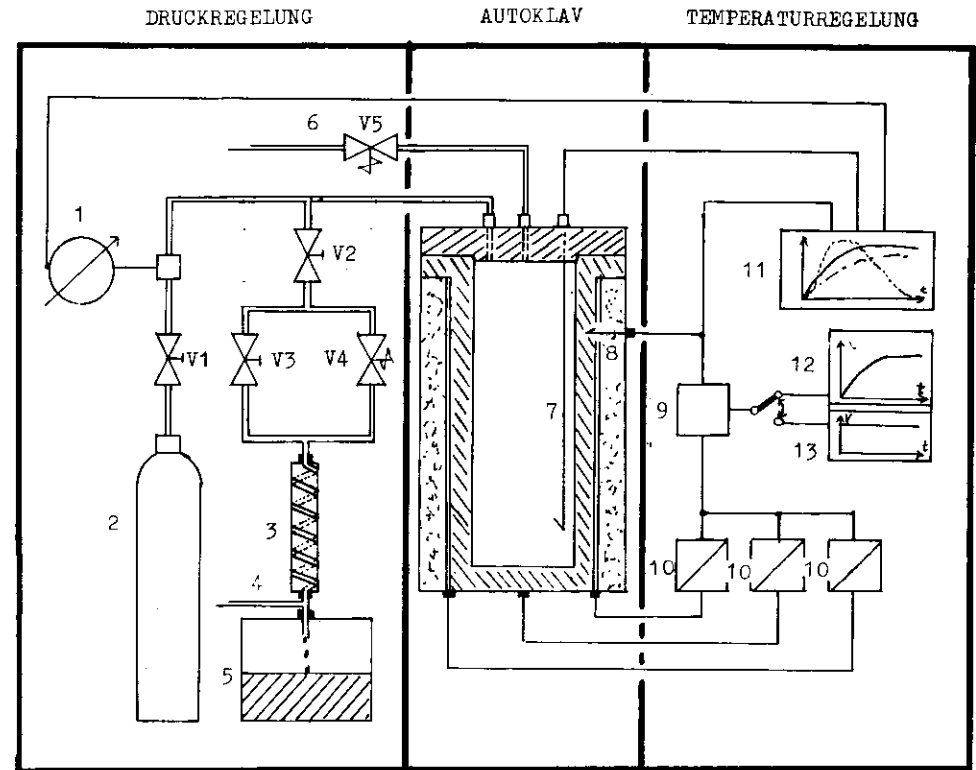


Abb. 13 Übersichtsplan zur Temperatur- und Druckregelung des 50 l-Autoklaven

- |  |  |
|--|--|
| 1. Manometer zur direkten Kontrolle des Innendruckes mit Anschluß an einen Mehrsystemsreiber | 7. Thermoelement zur Bestimmung der Innentemperatur des Autoklaven                               |
| 2. Hochdruckgasflasche zum Aufpressen des Vordruckes.  | 8. Thermoelement zur Bestimmung der Manteltemperatur des Autoklaven                              |
| 3. Kühlschlange  | 9. Regler zum Spannungsvergleich   |
| 4. Zuleitung zum Entlüftungsschacht  | 10. Thyristorstellglieder  |
| 5. Auffanggefäß für Alkohol  | 11. Mehrsystemsreiber zur zeitlichen Darstellung von Innentemperatur, Manteltemperatur und Druck |
| 6. Überdrucksicherheitsleitung mit direktem Zugang ins Freie                                 | 12. Zeitlich veränderliche Sollspannungsquelle   |
| V1, V3 Handgesteuertes Nadelventil   | 13. Zeitlich konstante Sollspannungsquelle   |
| V2 Handgesteuertes Drosselventil   |  |
| V4, V5 Überdruckventile  |  |

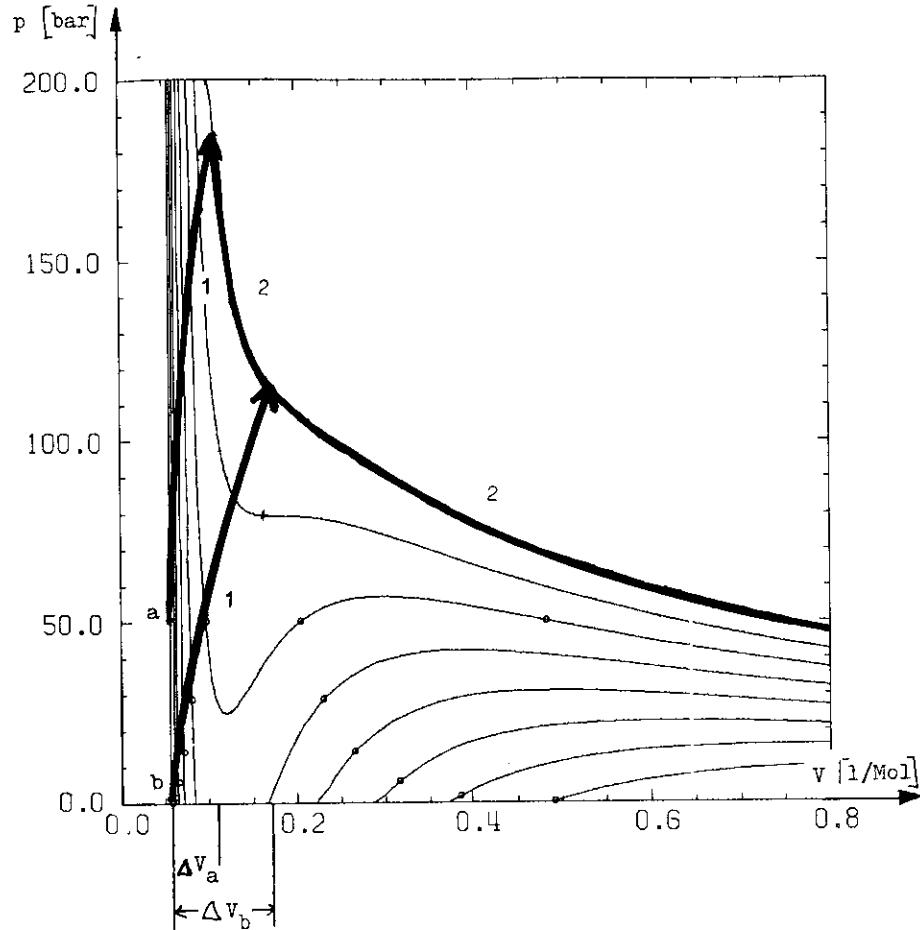


Abb. 14 Volumenänderung des Lösungsmittels beim Erhitzen im Autoklaven

Im Diagramm ist die Volumenänderung während der Heizphase (1) und des Entspannens des Autoklaven (2) schematisch eingezeichnet. Man sieht, daß die Volumenänderung während der Heizphase mit Vordruck ( $\Delta v_a$ ) kleiner ist als ohne Vordruck ( $\Delta v_b$ ).

Die Isothermen folgen einer Näherung der Virialgleichung, die das Verhalten realer Stoffe besser beschreibt als die Van-de-Waals-Gleichung [Red 1949], [Poe, pM, 1].

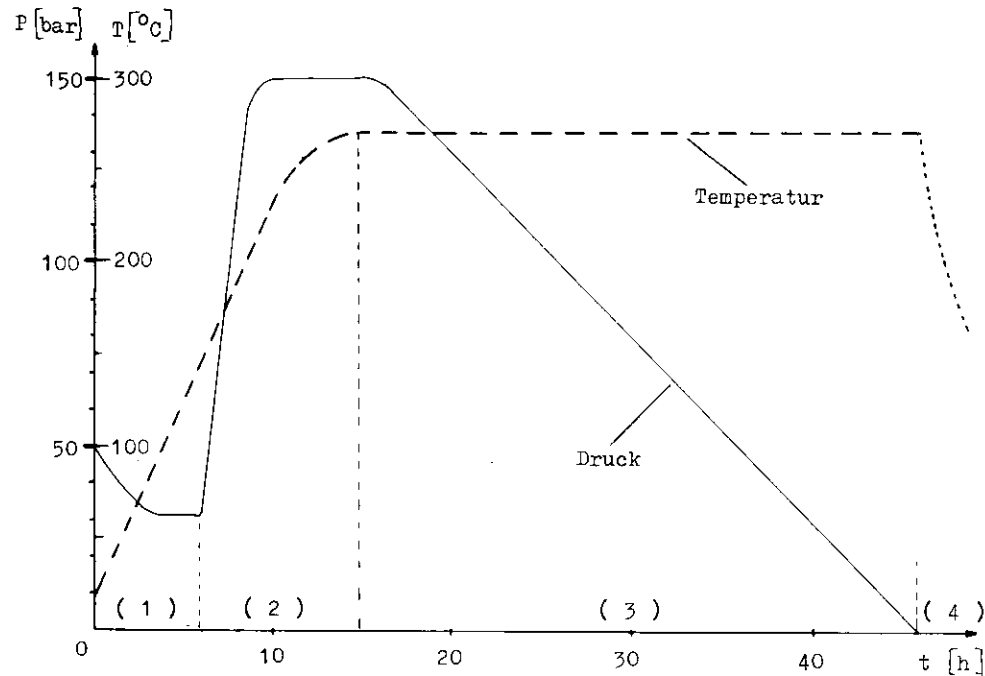
Mit dem Temperaturanstieg dehnt sich das Lösungsmittel aus, was zu Strömungen im Alkogelgerüst führt. Da dieses sehr empfindlich ist, erfolgt das Hochheizen langsam und gleichmäßig.

Aus dem gleichen Grunde beginnt der Heizvorgang bereits mit einem gewissen Vordruck. Dadurch wird die Ausdehnung des Lösungsmittels bei seiner Erwärmung reduziert (s. Abb. 14). Während der Anstiegsphase der Temperatur steigt der Druck im Autoklaven sehr rasch auf hohe Werte an, weil das Lösungsmittel gegen den Deckel des Autoklaven stößt und der Druck durch die Expansion des Lösungsmittels bestimmt wird. Als Vorsichtsmaßnahme wird der Höchstdruck durch ein automatisches Ventil auf maximale Werte weit unter den Betriebsdruck des Autoklaven beschränkt (s. Abb. 15).

Nach Erreichen der kritischen Temperatur erfolgt das isotherme Entspannen des Autoklaven über ein handgesteuertes Drosselventil. Das stark erhitzte Lösungsmittel wird durch eine Kühltülle abgeleitet und in einem Behälter aufgefangen. Zugleich freigewordenes Inertgas entweicht über eine direkte Zuleitung zum Entlüftungsschacht des Autoklavenraumes.

Die Kontrolle des Innendrucks erfolgt über ein Rohrfedermanometer mit McBumformer, zusätzlich wird der zeitliche Verlauf von Innendruck, Innentemperatur und Heizmanteltemperatur des Autoklaven von einem Mehrsystemsreiber festgehalten.

Während die Temperaturregelung sehr kontrolliert erfolgen kann, stellt das Entspannen des Autoklaven mit dem handgesteuerten Drosselventil ein großes Problem dar. Kommt es beim Aufdrehen des Drosselventiles zu einer allzu raschen Expansion, werden die Gele im Autoklaven inneren Druckdifferenzen ausgesetzt, die von starken Strömungen des Lösungsmittels begleitet sind und zu Sprüngen im Gel führen können. Diese Gefahr ist des öfteren gegeben, da das Drosselventil regelmäßig nachgestellt werden muß.



**Abb. 15** Temperatur- und Druckverlauf im 50 l - Autoklaven  
Mit einem Inertgas ( bsp. Stickstoff oder Argon ) wird das Autoklaveninnere auf einen Vordruck von rund 50 bar gebracht. Im ersten Teil der Heizphase sinkt der Druck leicht. Offenbar löst sich das Inertgas im Alkohol.( 1 )  
Der starke Druckanstieg im zweiten Teil der Heizphase ist darauf zurückzuführen, daß das sich ausdehnende Lösungsmittel gegen den Autoklavendeckel stößt. Durch ein Überdruckventil wird der Höchst- druck auf 150 bar begrenzt.( 2 )  
Nach Erreichen ihres Sollwertes von über 250°C wird die Temperatur konstant gehalten. In dieser Phase läßt man das Lösungsmittel langsam entweichen.( 3 )  
Das Abkühlen des Autoklaven dauert etwa einen Tag. ( 4 )

Eine Anlage, die die Expansion durch die Messung des Druckabfalles automatisch regelt, war zu der Zeit der Versuchsreihen noch nicht vorhanden.

Im folgenden sind typische Daten für eine Autoklavenfuhre gegeben:

Dauer des Hochheizens	: 20 h
Höchsttemperatur im Autoklaven	: 270° C
Vordruck	: 50 bar
Maximaler Druck	: 130 - 150 bar
Expansionsdauer	: 30 h

Der zeitliche Verlauf von Temperatur und Druck ist in Abbildung 15 dargestellt.

### III.2. Die variierten Parameter

Bei der Suche nach einer geeigneten Methode zur Aerogelherstellung beschränkte sich diese Arbeit darauf, die chemischen Parameter des Mischungsansatzes zu variieren. Aus den unterschiedlichen Gelierzeiten wurde zugleich die Anwendbarkeit der in Kapitel II dargelegten Grundlagen überprüft.

Neben den chemischen Parametern haben auch andere Vorgänge einen Einfluß auf die Qualität des Aerogels. Erwähnt sei zum einen die Dauer der Rührzeit (s. V.2.4.). Auf der anderen Seite spielen auch die im Autoklaven ablaufenden Vorgänge eine große Rolle. Auf eine systematische Untersuchung dieser wurde aber verzichtet.

Die folgenden chemischen Parameter wurden in den Versuchsreihen variiert:



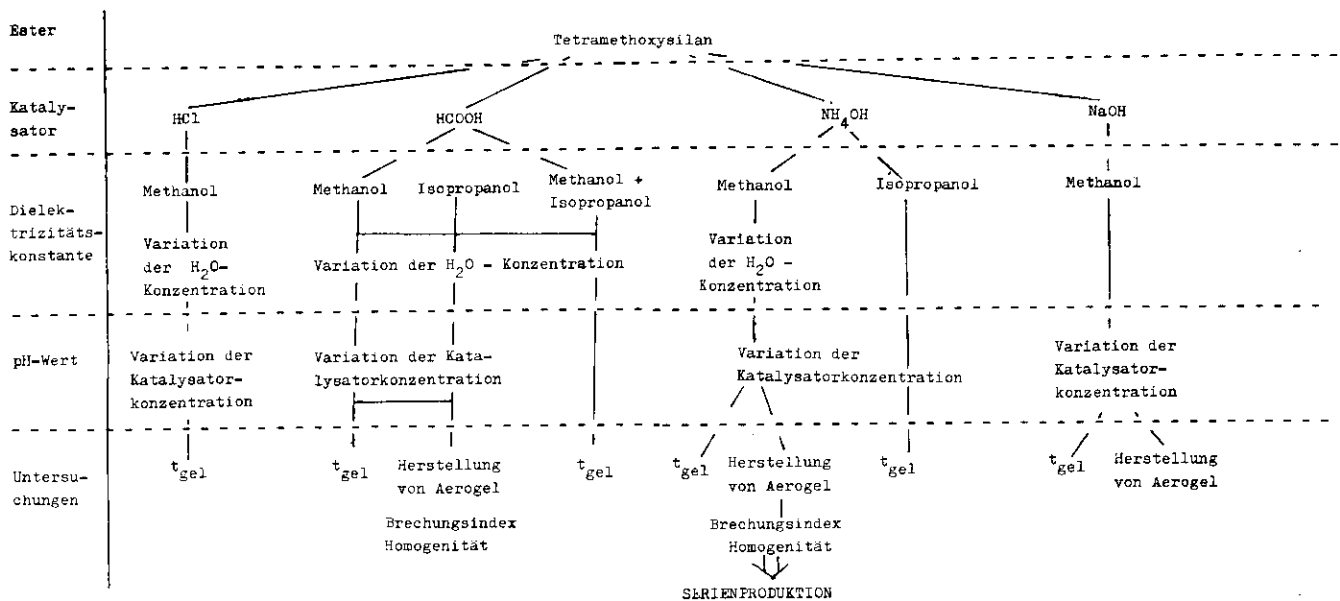


Abb. 16 Die schematische Übersicht der Versuchsreihen

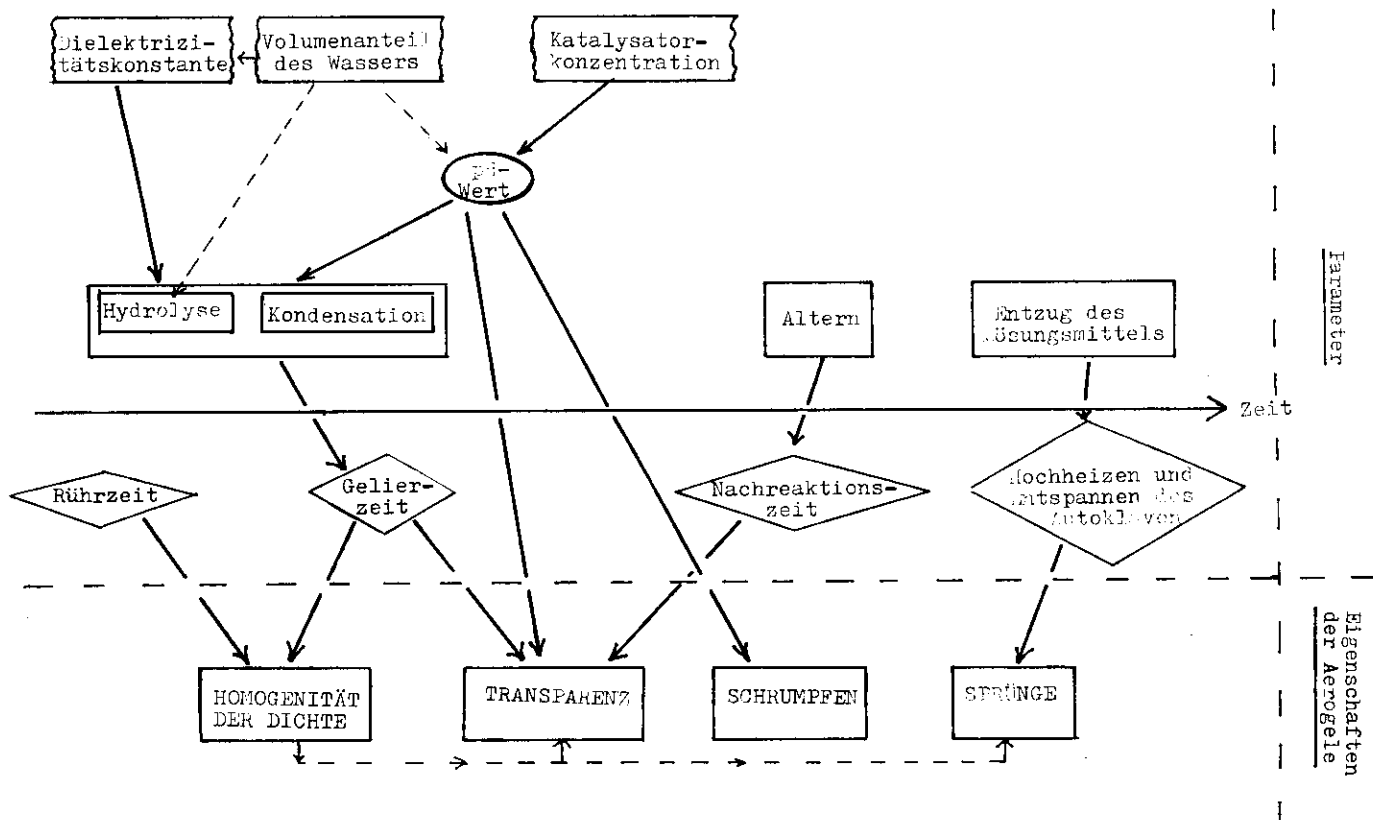


Abb. 17 Einflüsse der Parameter auf die Qualität des Aerogels

### III.2.1. Der pH-Wert des Mischansatzes

---

Der pH-Wert wurde in einem Bereich von  $\text{pH} = -0,5$  bis  $\text{pH} = 9,5$  durch unterschiedliche Katalysatorkonzentrationen variiert. Seine Bestimmung erfolgte mit Indikatorpapieren [Mer], die in weiten Meßbereichen eine so feine Abstufung besaßen, daß der Ablesefehler des pH-wertes  $0,2$  bis  $0,3$  betrug. Die pH-Werte unterhalb von  $0,5$  können mit dieser Methode nicht mehr bestimmt werden und wurden deshalb theoretisch berechnet.

### III.2.2. Die Dielektrizitätskonstante

---

Verschiedene Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels wurden durch die unterschiedlichen Alkohole und einen unterschiedlichen Wasseranteil erreicht.

Der Wert der Dielektrizitätskonstanten wurde aus den in Tabelle 3.3 gegebenen Werten volumenanteilig errechnet.

Die Rechnung ergab in den Versuchsreihen Werte zwischen  $\epsilon = 32,6$  und  $\epsilon = 55,2$ .

### III.2.3. Der Volumenanteil des Wassers

---

Durch den Wasseranteil kann zum einen die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels variiert werden. Bei Verwendung saurer Katalysatoren kommt hinzu, daß Wasser an der Hydrolyse direkt beteiligt ist und die Reaktionsgeschwindigkeit durch seine Konzentration direkt gesteuert werden kann.

Eine schematische Übersicht der Versuchsreihen ist in Abbildung 16 gegeben.

wie die Parameter den chemischen Ablauf beeinflussen und sich im Anschluß daran auf die Eigenschaften der Aerocele auswirken, zeigt Abbildung 17.

## IV. VERSUCHSREIHEN ZUR CHEMIE DER ALKOGELHERSTELLUNG

---

### IV.1. Die Gelierzeit der Alkogele

---

#### IV.1.1. Die Bestimmung der Gelierzeit

---

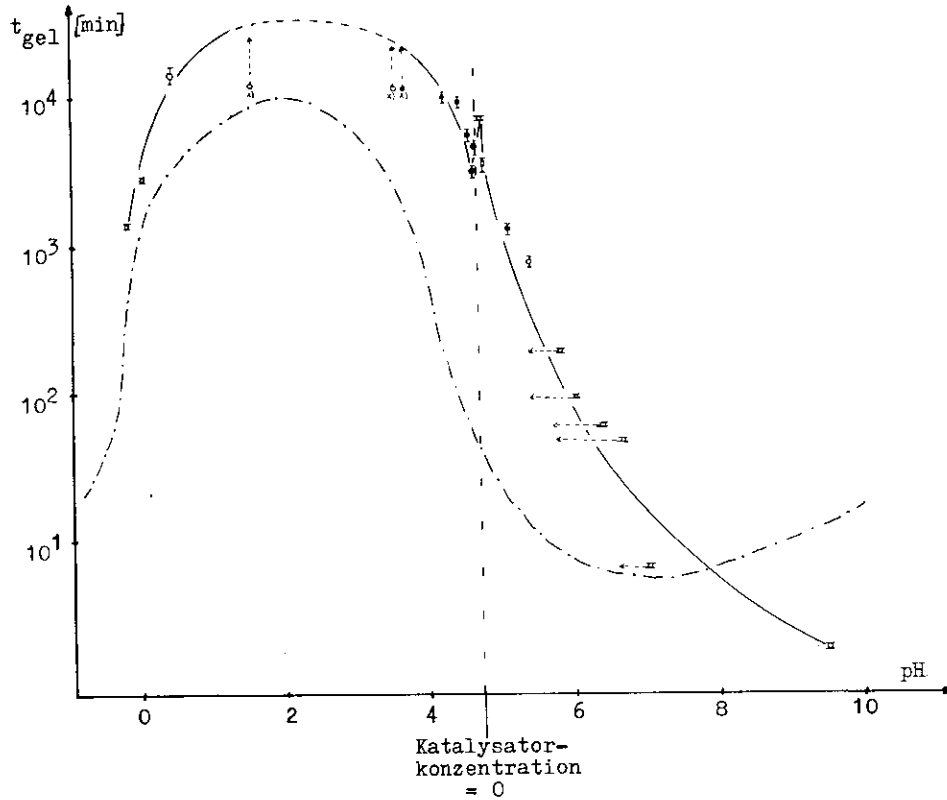
In den Versuchsreihen wurde als Gelierzeit ( $t_{\text{gel}}$ ) die Zeitspanne definiert, die zwischen dem ersten Kontakt von Katalysator, Wasser und Ester bis zum Verfestigen der Mischung verstreicht.

Der Zeitpunkt des "Verfestigens" konnte nicht durch ein objektives Kriterium bestimmt werden, da eine direkte Messung der Viskosität zu einer Beschädigung des Alkogels geführt hätte.

Dieses stellt jedoch keinen großen Nachteil dar, da der Übergang vom flüssigen Zustand bis zur deutlich festen Phase im Verhältnis zur gesamten Gelierzeit gering ist (etwa 5 %; vgl. auch [Sig 1932]).

Bei Gelierzeiten über 10 Stunden wurden die Proben nicht ständig beobachtet. Dadurch bedingte Fehler in der Bestimmung der Gelierzeit lagen teilweise bei mehreren Stunden.

Ist der Fehler der Gelierzeit bei kurzen Geliereuern also durch die Übergangsphase von Flüssigkeit zum Gel bedingt, so ist er bei längeren Gelierzeiten durch den Zeitabstand zwischen zwei Kontrolluntersuchungen gegeben. Als Gelierzeit ist dann der Mittelwert zwischen der jeweiligen oberen und unteren Zeitgrenze angegeben. In diesem Sinne sind auch die Fehlerangaben in den Abbildungen und Tabellen zu verstehen.



**Abb. 18** Die Abhängigkeit der Gellierzeit vom pH-Wert  
 Parameter der Mischansätze:  
 pH = -0,5 bis 4,8 S : A : W = 2 : 3,5 : 1  
 (≅ 5,7% SiO<sub>2</sub>-Konzentration)  
 pH = 4,8 bis 9,5 S : A : W = 2 : 5 : 1  
 (≅ 4,5% SiO<sub>2</sub>-Konzentration)  
 ( vgl. Abb. 7 )

Katalysatoren: ○ : HCl  
 ● : HCOOH  
 □ : NH<sub>4</sub>OH

Alkohol : Methanol

\*) Die Gellierzeit dieser Proben konnte nicht bestimmt werden; der Meßpunkt stellt die letzte Kontrolluntersuchung dar.

----- : Ergebnisse von Okkerse et.al. ( vgl. Abb. 7 )

#### IV.1.2. Die Abhängigkeit der Gellierzeit vom pH-Wert

Nach den in Kapitel II getroffenen Überlegungen erwartet man, daß die Gellierzeit bei hohen Katalysatorkonzentrationen von der Kondensationsgeschwindigkeit, bei geringen Katalysatorkonzentrationen von der Hydrolysegeschwindigkeit bestimmt wird (vgl. II.3.3. sowie Abb. 9).

In Abbildung 18 sind die Gellierzeiten von Mischansätzen in Methanol bei einem festen Mischverhältnis von Ester und Wasser (S : W = 2 : 1) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung dargestellt. Die gemessenen Werte entsprechen qualitativ der Erwartung.

Im pH-Bereich von pH = - 0,5 bis pH = 4,4 folgen sie nach oben versetzt den von Okkerse et. al. ermittelten Werten. In diesem Bereich wird die Gellierzeit tatsächlich durch die Kondensationsgeschwindigkeit bestimmt. Die insgesamt höheren Werte können dadurch bedingt sein, daß die Messungen von Okkerse et. al. in Wasser erfolgten; dessen höhere Dielektrizitätskonstante bewirkt eine vergleichsweise höhere Kondensationsgeschwindigkeit (s. II.3.2.). Weiterhin können die bei der dortigen Gelherstellung aus Wasserglas und Salzsäure in der Lösung vorhandenen Ionen Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> eine vergleichsweise höhere Kondensationsgeschwindigkeit bewirkt haben.

Im Bereich sehr geringer Katalysatorkonzentration tritt ein weiteres Maximum in der Gellierzeit auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit konnten nur wenige, repräsentative Meßwerte aus diesem Bereich dargestellt werden, da sich der pH-Wert der Lösung nicht meßbar mit der Katalysatorkonzentration änderte. In Abbildung 19 ist daher eine übersichtliche Darstellung dieses Bereiches gegeben; die Gellierzeit ist dort gegen die Katalysatorkonzentration aufgetragen. Das auftretende Maximum ist deutlich größer als die Meßungenauigkeiten in der Gellierzeit. Die Genauigkeit der angegebenen Katalysatorkonzentrationen ließ sich nicht

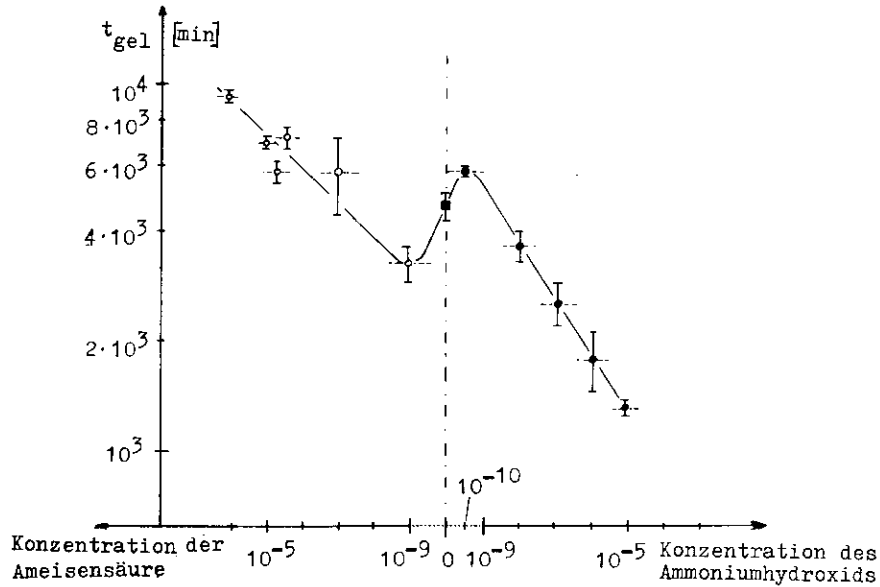


Abb. 19 Die Gelierzeit bei geringen Katalysatorkonzentrationen

definitiv abschätzen. Die extrem geringen Werte wurden durch eine stufenweise Verdünnung erreicht. Dabei auftretende Fehlerquellen sind Ablesefehler an den Volumimetern sowie eine inhomogene Verteilung des Katalysators in der jeweiligen Mischung. Die genaue Lage des Maximums ist daher nicht sicher.

Für das Auftreten des Maximums bieten sich zwei Erklärungen an. Es kann zum einen auf den in diesem Bereich erwarteten dominierenden Einfluß der Hydrolyse zurückzuführen sein (vgl. II.3.3.). Dafür spricht, daß auch bei höheren Konzentrationen an Ammoniumhydroxid offenbar die Hydrolyse die gelierzeitbestimmende Reaktion ist, wie im folgenden Abschnitt (IV.1.3.) gezeigt wird.

Unbefriedigend bleibt allerdings, daß im sauren Bereich der Wiederanstieg der Gelierzeit zu geringeren Säurekonzentrationen nicht direkt beobachtet wird, sondern nur indirekt aus der Gelierzeit für die Katalysatorkonzentration Null geschlossen werden kann.

Eine zweite Erklärung könnte auch die Verunreinigung der Lösungen durch Spuren von Elektrolyten sein. Okkerse beschreibt, daß in sauren Lösungen Kationen wie  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  und  $Al^{3+}$  einen Einfluß auf die Kondensationsgeschwindigkeit haben, in basischen dagegen nicht; das Umgekehrte gelte für Anionen wie  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_3^{3-}$  oder  $Cl^-$  [Okk 1970]. Wie Iler ausführt, haben schon Spuren von diesen einen spürbaren Einfluß auf die Kondensationsgeschwindigkeit [Ile 1955].

Spuren von  $Na^+$  oder, nach Iler, auch  $F^-$  können in der Ameisensäurelösung eine schnellere Gelierung bewirken; die Verlangsamung der Gelierzeit bei Zugabe von Ammoniumhydroxid könnte in einer komplexen Bindung der kondensationsfördernden Spuren erklärt werden [Wil, pM].

Unter dieser Annahme wäre das beobachtete Maximum eher als eine Unstetigkeit der Gelierzeit beim Übergang von Ameisensäure zu Ammoniumhydroxid als Katalysator zu verstehen.

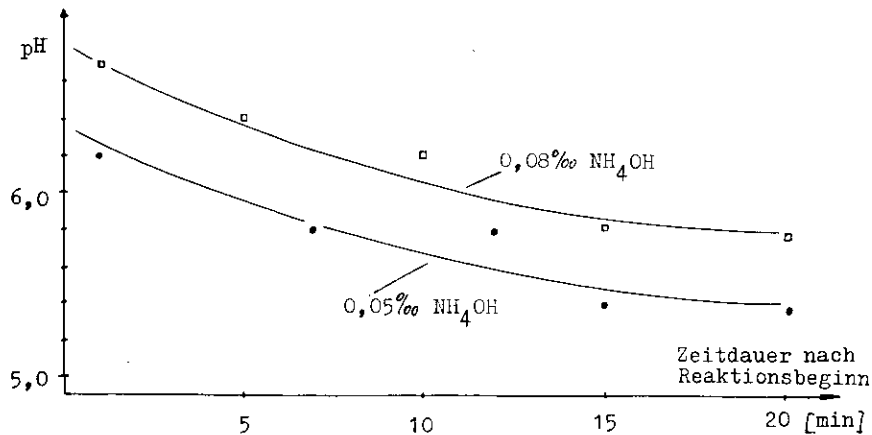


Abb. 20 Die Abnahme des pH-Wertes während der Reaktion bei Zugabe von Ammoniumhydroxid

Zu höheren pH-Werten nimmt die Gelierzeit erwartungsgemäß ab. Ob die Abnahme in der Hauptsache durch die Hydrolyse oder durch die Kondensation bestimmt ist, kann durch Veränderung der Gelierzeit bei einer anderen Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels bestimmt werden (s. folgenden Abschnitt).

Der Verlauf der Kurve ist jedoch aus zwei Gründen nicht mehr eindeutig. Während der Gelierzeit erniedrigt sich der pH-Wert der Mischung um einen Wert von ungefähr  $\text{pH} = 0,6$  (s. Abb. 20), was wohl durch das Entstehen der Kieselsäure verursacht ist. Die Meßpunkte in Abbildung 18 zeigen den pH-Wert zu Beginn der Reaktion, die Pfeile die Abnahme bis zu dem Zeitpunkt, wo keine wesentliche Änderung mehr eintritt.

Zweitens nimmt mit wachsender Katalysatorkonzentration die Erwärmung des Mischansatzes zu, wodurch sich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit wachsendem pH-Wert zusätzlich erhöhen. Die gemessenen Zeiten stellen somit nur eine untere Grenze dar. Es ist daher nicht ganz sicher, ob und inwieweit der Meßpunkt bei  $\text{pH} = 9,5$  tatsächlich unterhalb der Werte von Okkerse et. al. liegt. Dieses wäre allerdings zu erwarten, da in diesem pH-Bereich die im Vergleich zu Wasser niedrigere Dielektrizitätskonstante des Methanols eine Vergrößerung der Kondensationsgeschwindigkeit bewirken soll (vgl. II.3.2.).

#### IV.1.3. Die Abhängigkeit der Gelierzeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels

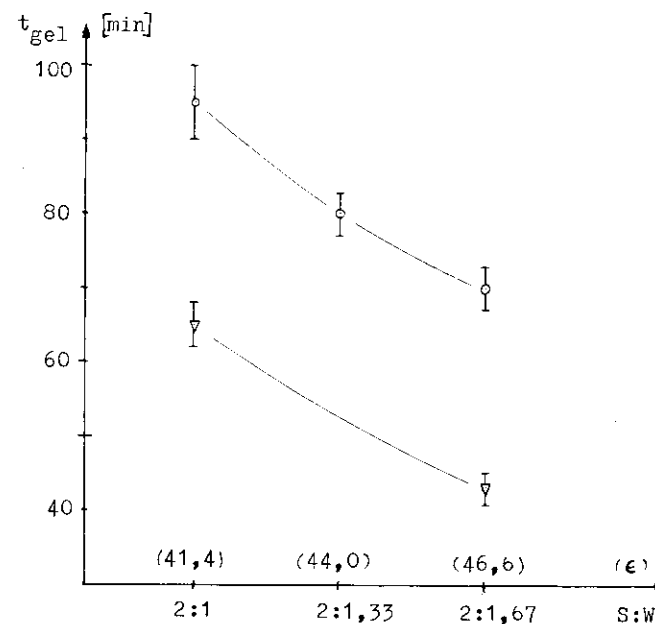
Der Einfluß dieses Parameters wurde mit den Katalysatoren Ammoniumhydroxid sowie Ameisensäure untersucht. Bei der Katalyse mit Ammoniumhydroxid in einem pH-Bereich von  $\text{pH} = 5,4$  bis  $\text{pH} = 6,4$  ergeben sich bei sonst gleichen Mischansätzen in Lösungen niedrigerer Dielektrizitätskonstanten höhere Gelierzeiten. In Tabelle 4.1 sind die Werte

**Tabelle 4.1** Gelierzeiten der Alkogele in verschiedenen Alkoholen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  als Katalysator in mehreren Konzentrationen

Mischverhältnis: S : A : W = 2 : 5 : 1

Konzentration	Methanol $\epsilon = 41,4$		Isopropanol $\epsilon = 28,6$	
	pH <sup>x)</sup>	t <sub>gel</sub>	t <sub>gel</sub>	pH <sup>x)</sup>
$1,2 \cdot 10^{-3} \text{‰}$	$5,4 \pm 0,3$	$30 \pm 6 \text{h}$	$48 \pm 1 \text{h}$	$5,1 \pm 0,3$
$6 \cdot 10^{-2} \text{‰}$	$6,1 \pm 0,3$	$65 \pm 3 \text{min}$	$120 \pm 5 \text{min}$	$6,1 \pm 0,3$
$8 \cdot 10^{-2} \text{‰}$	$6,7 \pm 0,3$	$47 \pm 2 \text{min}$	$83 \pm 4 \text{min}$	$6,4 \pm 0,3$

x): 5 min nach Reaktionsbeginn



**Abb. 21** Die Abhängigkeit der Gelierzeit vom Wasseranteil mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  als Katalysator ( vgl. [Kus1978] )

Alkohol : Methanol; Konzentration an  $\text{NH}_4\text{OH}$  :  $\circ 5 \cdot 10^{-2} \text{‰}$   
 $\nabla 6 \cdot 10^{-2} \text{‰}$

für verschiedene Alkohole, in Abbildung 21 für verschiedene Volumenanteile an Wasser gegeben.

Dieses Verhalten der Gelierzeit wird dadurch erklärlich, daß die Hydrolyse der zeitbestimmende Schritt ist (vgl. II.2.2. und II.3.2.).

Da bei sauren Katalysatoren der Volumenanteil des Wassers die Geschwindigkeit der Hydrolyse direkt beeinflußt (vgl. II.2.1.), kann der alleinige Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Gelierzeit nur durch Verwendung verschiedener Alkohole studiert werden.

Im betrachteten Bereich geringer Konzentration an Ameisensäure (s. Tabelle 4.2 und Abb. 22) zeigt sich, daß bei sonst konstanten Parametern die Gelierzeit in Lösungen kleinerer Dielektrizitätskonstanten kürzer ist.

Eine Deutung dieses Verhaltens aus den in Kapitel II gegebenen Grundlagen ist hier recht schwierig. Im betrachteten Bereich nimmt die Gelierzeit in Methanol mit wachsender Katalysatorkonzentration zu (s. Abb. 22). Das bedeutet, daß hier die Kondensation der gelierzeitbestimmende Schritt ist. Zudem hätte nach Aelion et. al. bei dominierender Hydrolyse beim Übergang zu Isopropanol keine Änderung in der Gelierzeit auftreten dürfen.

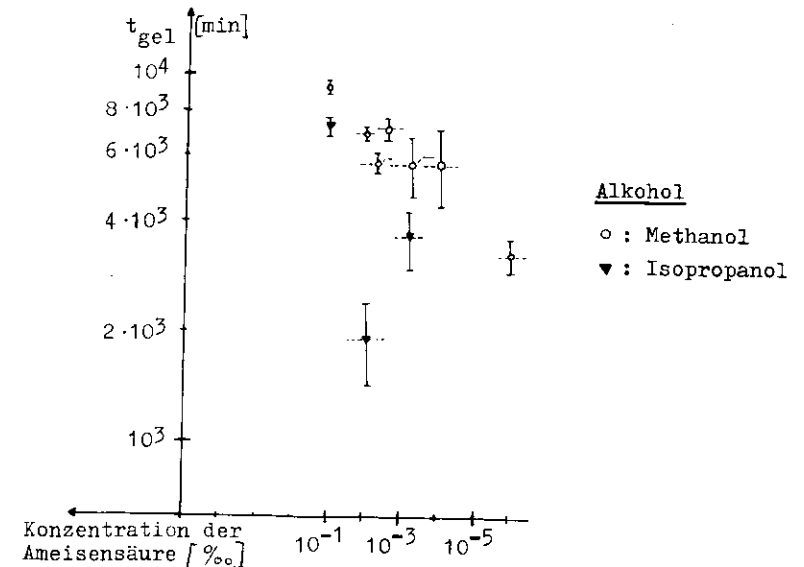
Aus dem Vergleich der in Methanol gewonnenen Daten mit denen, die von Okkerse et. al. für diesen pH-Bereich in Wasser gefunden worden waren (vgl. Abb. 18), würde man in Isopropanol noch höhere Gelierzeiten erwarten als in Methanol. Zugleich schreibt Iler, daß bei pH-Werten unterhalb von 4 die Kondensationsgeschwindigkeit zu Medien geringerer Dielektrizitätskonstante abnehmen soll (vgl. II.3.2.). Beide Aussagen stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen der eigenen Versuchsreihen.

Der direkte Vergleich zu Iler ist allerdings nicht ganz möglich, da die untersuchten Lösungen einen pH-Wert etwas oberhalb von 4 besaßen. Über diesen Bereich finden sich bei Iler jedoch keine Aussagen. Die geringeren Gelierzeiten von

**Tabelle 4.2** Gelierzeiten der Alkogele in verschiedenen Alkoholen + **Abb. 22** mit HCOOH als Katalysator

Mischverhältnis: S : A : W = 2 : 3,5 : 1

Konzentration	Methanol $\epsilon = 44,4$		Isopropanol $\epsilon = 32,6$	
	pH	$t_{gel}$	$t_{gel}$	pH
$7,5 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$	$4,6 \pm 0,3$	4 1d	2,5 0,5d	$4,6 \pm 0,3$
$10^{-2} \text{ ‰}$	$4,4 \pm 0,3$	$5 \pm 1$ d	32h±8h	$4,4 \pm 0,3$
$1,25 \cdot 10^{-1} \text{ ‰}$	$4,1 \pm 0,3$	7d±10h	5d±4h	$4,1 \pm 0,3$



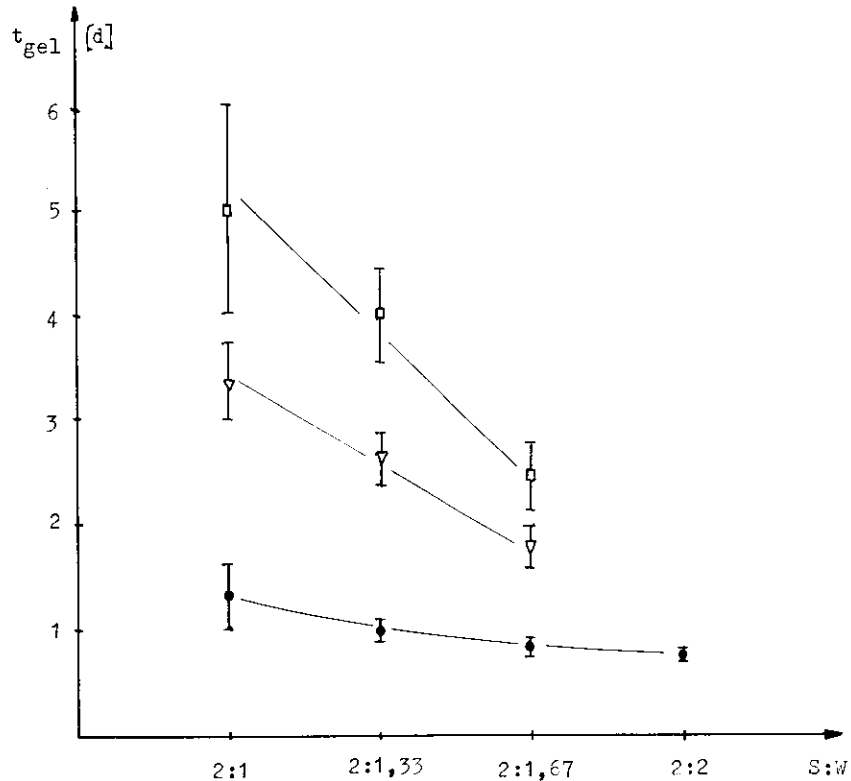


Abb. 23 Die Abhängigkeit der Gelierzeit vom Wasseranteil mit  $\text{HCOOH}$  als Katalysator

- : Konzentration =  $10^{-2}$  ‰ Alkohole : Methanol
- ▽: Konzentration =  $2,5 \cdot 10^{-3}$  ‰ Alkohole : Methanol
- : Konzentration =  $10^{-2}$  ‰ Alkohole : Isopropanol

Okkerse können möglicherweise auch alleine durch die in den dortigen Lösungen vorhandenen Elektrolyten zustande gekommen sein.

Ganz im Widerspruch zum bisherigen steht, daß in diesem pH-Bereich die Gelierzeit zu höheren Wasseranteilen abnimmt. Die in Abbildung 24 dargestellte starke Änderung der Gelierzeit ist zudem nur durch eine dominierende Hydrolyse verständlich (vgl. II.2.1.).

Eine Erklärung dieser Ergebnisse aus den für diesen pH-Bereich ohnehin sehr vagen Grundlagen konnte in dieser Arbeit nicht gegeben werden.

#### IV.2. Die Eigenschaften der Alkogelee

Die Eigenschaften der hergestellten Alkogelee hängen von der Art und Konzentration des Katalysators ab.

Alkogelee saurer Katalysatoren sind alle von guter Transparenz. Im Laufe der Zeit streuen sie zunehmend in leichtem Maße blaues Licht, eine Folge der Alterungsprozesse. Charakteristisch für diese Gele ist ihre Instabilität. Selbst unter Alkohol stehend schrumpfen sie allmählich leicht zusammen (die relative Volumenänderung wurde nicht gemessen), was in vielen Fällen vom Auftreten feiner Risse im Gel begleitet ist.

Dieses Verhalten paßt gut mit dem in II.4. gegebenen Bild zusammen, daß im sauren pH-Bereich hergestellte Gele eine zwar feine, dafür aber sehr instabile Gelstruktur besitzen. Dieses bestätigt sich auch bei der Herstellung der Aerogelee. Daher wurde in den Versuchsreihen mit Ameisensäure die Esterkonzentration etwas höher gewählt, weil dieses nach Iler die Stabilität des Gelgerüsts erhöhen soll [Iler 1955]. Eine Verbesserung war dadurch aber nicht zu erreichen.

Mit Basen katalysierte Gele weisen nur bei Gelierzeiten unterhalb einiger Stunden eine gute Transparenz auf. Auch die im Laufe der Zeit zunehmende Streuung des blauen Lichtes ist bei kurzen Gelierzeiten viel geringer. Probleme hinsichtlich der Stabilität wurden bei diesen Gelen in keinem Falle beobachtet.

#### IV.3. Zusammenfassende Betrachtung

---

Die Versuchsreihen zur Chemie der Alkogeale lassen sich fast alle anhand der in Kapitel II dargelegten chemischen Grundlagen verstehen. Das erwartete, durch die Hydrolyse bedingte zweite Maximum in der Gelierzeit läßt sich allerdings nicht eindeutig nachweisen.

Bei Verwendung von Ammoniumhydroxid wird die Gelierzeit über weite Bereiche durch die Hydrolyse bestimmt; die Versuchsreihen unter Zugabe von Ameisensäure lassen dagegen keinen eindeutigen Schluß zu.

Das Bild von der Struktur der Gele wird durch die unterschiedliche Stabilität der Alkogeale ebenfalls grob bestätigt.

## V. DIE EIGENSCHAFTEN DER AEROGELE

---

Ein Großteil der hergestellten Alkogeale wurde auf ihre Eigenschaften als Aerogel untersucht. Die Proben besaßen eine zylindrische Form mit einem Volumen zwischen 40 ml und 120 ml und einer Höhe zwischen 3 cm und 6 cm. Die Untersuchung von Proben, die mit Salzsäure katalysiert worden waren, wurde unterlassen, da bei Anwesenheit von Salzsäure im Autoklaven an den Kesselwänden und Ventilen die Gefahr von Lochkorrosion besteht [Haa, Fm].

Die Herstellung von Aerogel mit basischen Katalysatoren ist bereits ausführlich beschrieben worden (s. [Kus 1978]). Die für das folgende wesentlichen Ergebnisse daraus sind:

- Die Transparenz der Aerogele wird zu kurzen Gelierzeiten hin besser.
- Zugleich muß die Alterungszeit im Verhältnis zur Gelierzeit lang sein (mehr als das dreißig- bis vierzigfache).
- Proben mit kurzer Gelierzeit weisen stärkere Inhomogenitäten in ihrer Dichte und damit verbunden Sprünge auf.

### V.1. Die Qualitätskriterien

---

#### V.1.1. Transparenz

---

Die Transparenz der Aerogele konnte nur qualitativ durch einen gegenseitigen Vergleich abgeschätzt werden. Als Vergleichskriterium diente die Rötung der gegen das Tageslicht gehaltenen Proben (der blaue Anteil des Lichts wird je nach Streuvermögen verschieden stark seitlich herausgestreut) sowie die Klarheit, mit der schwarze Schrift auf weißem Papier durch die Probe hindurch zu lesen ist. Der visuelle Vergleich des Streulichtes erwies sich als wesentlich ungeeigneter.



Die Proben wurden verschiedenen Transparenzklassen zugeordnet, die von "Klasse 1" (sehr trübe) bis "Klasse 7" (sehr klar) reicht. Bei Transparenzklasse 7 kann man durch 16 cm dickes Aerogel hindurch schwarze Schrift auf weißem Papier noch erkennen, bei Transparenzklasse 1 durch 2 cm dickes Aerogel praktisch nicht mehr.

Der Vergleich von Proben stark unterschiedlicher Dimensionen war mit diesen Methoden nicht ohne weiteres möglich. Oft waren die Qualitätsunterschiede zwischen den Proben jedoch so groß, daß einigermaßen sichere Aussagen getroffen werden konnten. Wenn ein genauer Vergleich wichtig war, wurden Proben gleicher Größe hergestellt.

Eine objektive Meßgröße für die Transparenz wäre die Transmissionslänge (s. VII.3.) des Aerogels gewesen. Diese ließe sich beispielsweise durch den Intensitätsvergleich eines durch das Aerogel laufenden Lichtstrahls mit einem Referenzstrahl messen. Ein derartiger Versuchsaufbau wird zur Zeit vorbereitet [Rei].

#### V.1.2. Sprünge

---

Eine wesentliche Anforderung an das Aerogel ist die Sprungfreiheit. Sprünge sind in zweierlei Hinsicht hinderlich: Erstens tragen sie zusätzlich zur Streuung des Lichtes bei, was die Nachweiswahrscheinlichkeit eines Cerenkovzählers mit fokussierender Optik beeinträchtigt (s. VII.3.).

Zweitens erhöhen Sprünge die Gefahr, daß die Proben beim Hantieren, zum Beispiel durch weiteres Brechen, beschädigt werden.

#### V.1.3. Schrumpfen

---

Das Schrumpfen der Proben im Autoklaven konnte nicht direkt bestimmt werden, da eine Messung des Alkogelvolumens in den meisten Fällen nicht vorgenommen wurde. Stattdessen wurde das Aerogelvolumen ( $V_{\text{Aerogel}}$ ) mit der Summe der Einzelvolumina des Mischansatzes verglichen. Als Meßgröße diente das Verhältnis

$$K = V_{\text{Aerogel}} : (S + A + W) \quad (\text{s. Anhang II})$$

#### V.1.4. Homogenität

---

Die Homogenität des Aerogels wurde durch Messung des Brechungsindex an mehreren Stellen einer Probe untersucht (s. V.3.)

### V.2. Die Einflüsse auf die Qualität des Aerogels

---

#### V.2.1. Die Reinheit des Esters

---

Versuche in unserer Gruppe zeigten, daß die Transparenz von Aerogel immer dann am besten war, wenn der Ester aus einem bis dahin ungeöffneten Behälter genommen wurde; mit zunehmender Gebrauchsdauer dieses Behälters nimmt die Transparenz der Aerogele erheblich ab [Poe, pm].

Da der Ester bei jedem Öffnen Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit bekommt, entsteht durch Hydrolyse und Kondensation eine gewisse Menge an polymerem Ester, so daß im Behälter kein rein monomeres Ester mehr vorliegt.

Aus diesem Gemisch entsteht offenbar ein Gel recht grober Struktur aus sehr großen Primärteilchen und Poren, wie die schlechte Transparenz der Aerogele zeigt.

Möglicherweise hängt das Auftreten so großer Primärteilchen mit der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit von monomerem und polymerem Ester zusammen. Aelion et. al. beobachten nämlich, daß bei der Hydrolyse monomeren Alkoxyesters der Kieselsäure schon nach kurzer Zeit nur noch hochpolymere und monomere Estermoleküle nebeneinander in der Lösung vorhanden sind, während Zwischenstufen (etwa dimerer, trimerer, ... Ester) nicht mehr nachgewiesen werden. Dieses erklären sie durch die mit der Polymerisation wachsenden Zahl reaktionsfähiger Gruppen pro Molekül, die zu einer rapide zunehmenden Wachstumsgeschwindigkeit beziehungsweise abnehmenden Lebensdauer solcher Zwischenstufen führt (Voraussetzung ist, daß die Kondensationsgeschwindigkeit groß gegen die der Hydrolyse ist) [Ael 1950,2].

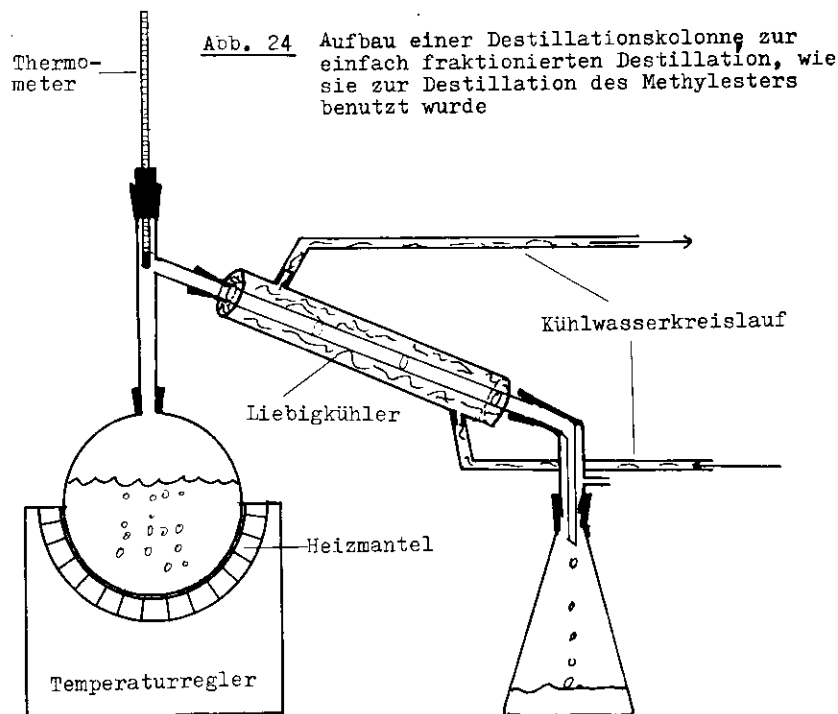
Startet man die Alkogelherstellung daher mit einem Gemisch aus monomerem und polymerem Ester, so werden aus den polymeren Molekülen viel eher kolloidale Primärteilchen entstanden sein, die so lange weiterwachsen können, bis aus den monomeren Estermolekülen Primärteilchen in genügender Anzahl und Größe entstanden sind, um die Gelbildung einzuleiten.

Polymerer und monomerer Ester sind jedoch einfach zu trennen. Bei 1,013 bar liegen die Siedepunkte von monomerem Methyl- ester und dimerem Methylester der Orthokieselsäure um über 70° C auseinander (vgl. Tabelle 5.1). Mit Hilfe einer einfachen Liebig-Destillationskolonne (s. Abb. 24) kann ein genügend reines Produkt monomeren Methylesters gewonnen werden. Die Herstellung von Aerogel mit frisch destilliertem Ester steigert seine Transparenz erheblich [Poe, pM].

Auf dieser Grundlage wurden alle mit Basen katalysierten Proben hergestellt. Bei der Anfertigung von einigen Proben mit Ameisensäure war dieses Ergebnis noch nicht bekannt. Jedoch zeigte sich, daß sich die Transparenz in diesem Bereich durch frisch destillierten Ester nicht wesentlich

Tabelle 5.1 Siedepunkte von monomerem, dimeren und trimeren Methylester der Orthokieselsäure [Kon 1929]

Summenformel (Polymerisationsgrad)	Siedepunkt (bei 1,013 bar)
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (monomer)	120°C-122°C
$\text{Si}_2(\text{OCH}_3)_6$ (dimer)	195°C-205°C
$\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ (trimer)	248°C-258°C



steigern ließ (s. V.2.2.). Möglicherweise können bei den kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten in diesem pH-Bereich auftretende Unregelmäßigkeiten ausgeglichen werden. Außerdem schrumpfen diese Gele im Autoklaven so stark, daß die Regelmäßigkeit und Feinheit der Alkogelstruktur für das Aerogel nicht mehr ausschlaggebend ist.

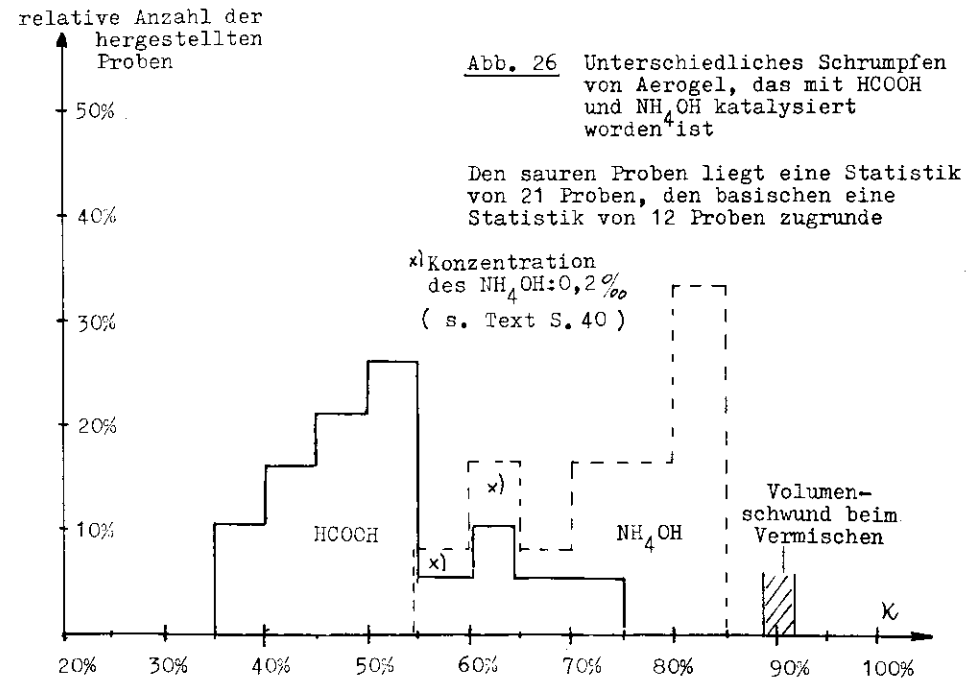
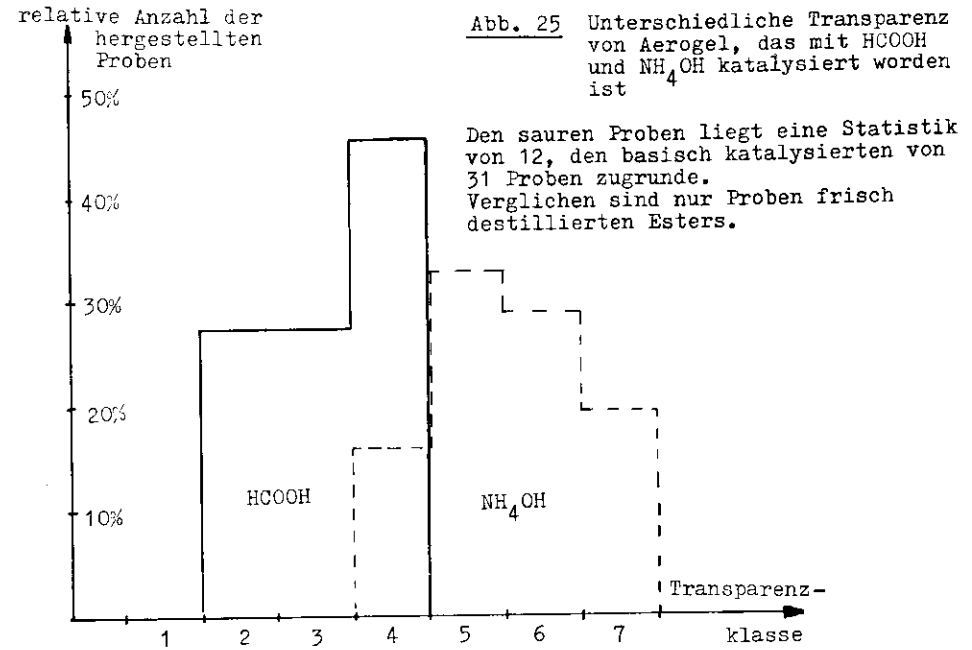
V.2.2. Globale Unterschiede zwischen basisch und sauer katalysiertem Aerogel

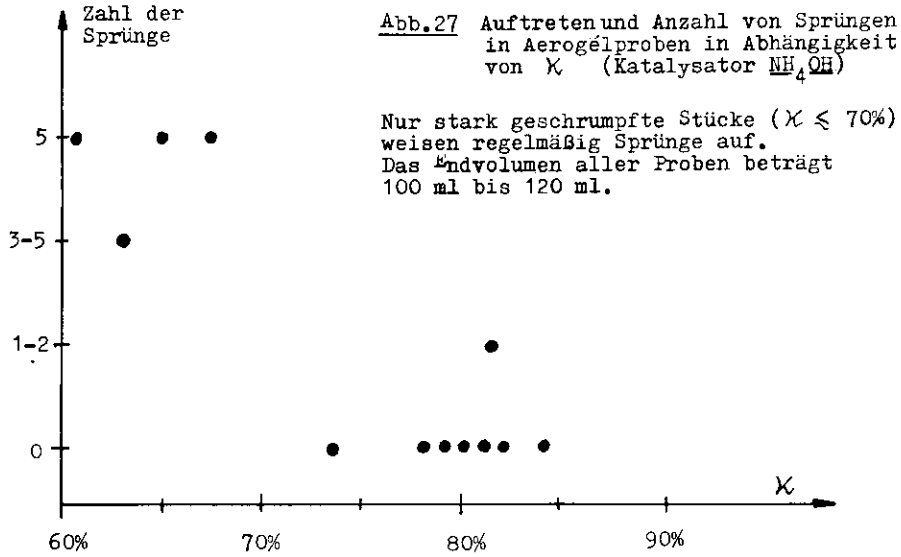
Basisch und sauer katalysierte Aerogele zeigen hinsichtlich ihrer Transparenz und Stabilität grundsätzlich verschiedene Eigenschaften.

Die Transparenz mit Ameisensäure katalysierter Proben kommt über eine mittelmäßige Qualität (Transparenzklasse 4) trotz verschiedener Änderungen chemischer Parameter wie Säurekonzentration, Volumenanteil des Wassers, Wechsel des Alkohols und Verwendung frisch destillierten Esters nicht hinaus. Proben mit Ammoniumhydroxid besitzen dagegen im schlechtesten Falle die Transparenzklasse 4, die meisten aber eine gute bis sehr gute Qualität (s. Abb. 25).

Ebenso scharfe Unterschiede zeigt das Schrumpfen der Aerogele. Die schon bei den Alkogelen sichtbare Instabilität sauer katalysierter Proben zeigt sich bei den Aerogelen in weit größerem Umfang. Sie schrumpfen im Autoklaven im Mittel auf einen Wert von  $\kappa = 50\%$ . Dieses starke Schrumpfen trat auch in einer Versuchsreihe auf, in der die Konzentration des Esters im Mischansatz auf 56% erhöht wurde.

Proben mit Ammoniumhydroxid besitzen dagegen im Mittel nur werte von  $\kappa = 75\%$  bis  $35\%$  (s. Abb. 26). Man muß sich dabei vergegenwärtigen, daß Proben mit einem  $\kappa$  von 85% im Autoklaven kaum geschrumpft sind, da dieser Volumenschwund schon beim Vermischen der Ausgangsstoffe auftritt.





**Tabelle 5.2** Sprunganfälligkeit mit  $\text{HCOOH}$  katalysierter Proben verschiedener Volumina

Endvolumen der Proben (ml)	Gesamtzahl der hergestellten Proben	Proben mit		
		0	1-4	>5
30-40	16	69%	25%	6%
40-70	0	-	-	-
70-90	2	0	0	2
90-110	11	45%	18%	38%
110-130	8	25%	0	75%

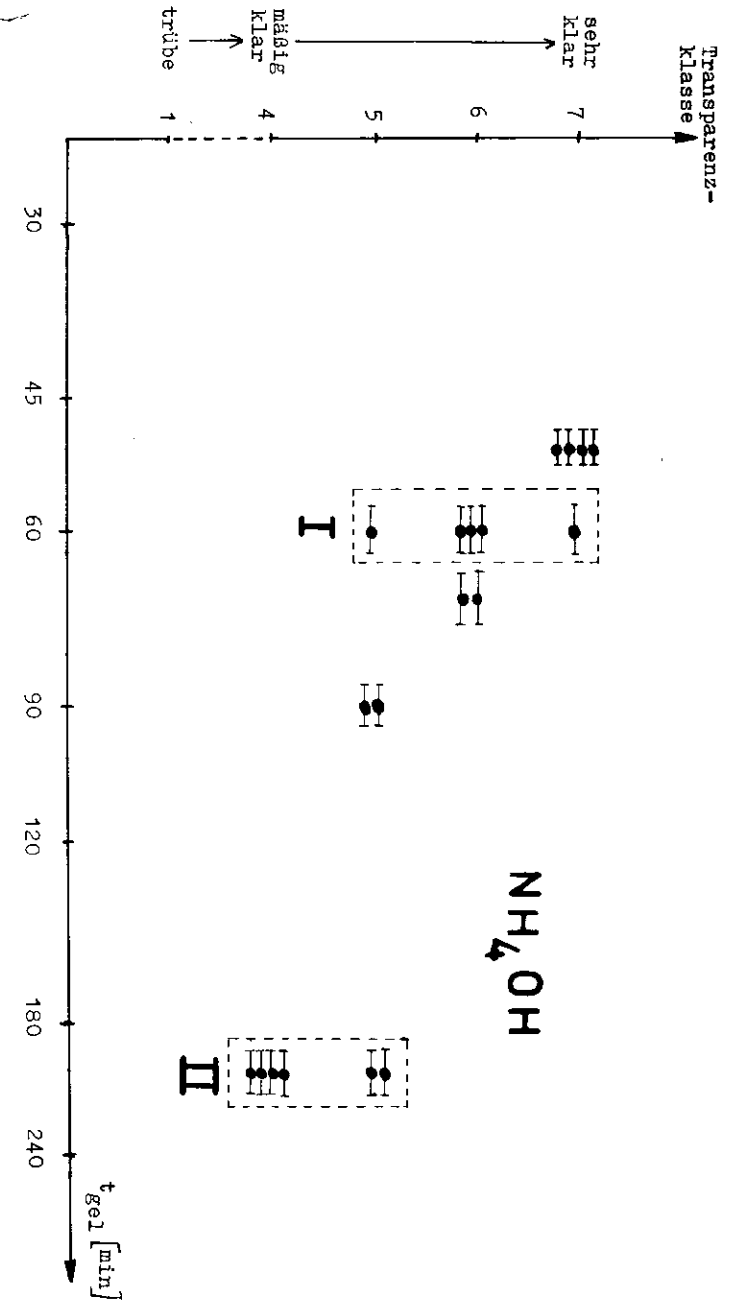
x) Die schon in den Alkogelen beobachteten Sprünge sind nicht mitgezählt worden.

In dieser Tabelle sind alle produzierten Stücke aufgeführt. Dadurch werden auch Stücke mit sehr unterschiedlichen chemischen Parametern miteinander verglichen. Daß das Auftreten der Sprünge von einem dieser Parameter abhängt, konnte nicht festgestellt werden.

**Abb. 28** Die Transparenz des Aerogels in Abhängigkeit von der Gellierzeit mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  als Katalysator

Mischverhältnis S : A : W = 2 : 5 : 1 ; Alkohol : Methanol

Die innerhalb der Kästchen I und II befindlichen Proben besaßen unterschiedliche Rührzeiten (vgl. V.2.5.).



Ein stärkeres Schrumpfen dieser Proben wurde nur bei sehr hohen Konzentrationen an Ammoniumhydroxid (0,2 %/oo) beobachtet.

Mit dem starken Schrumpfen der sauren Proben beobachtet man auch eine größere Sprunganfälligkeit. Vergleicht man saure und basische Proben etwa gleichen Anfangsvolumens (90 ml bis 130 ml) miteinander, so weisen 70 % der sauren Proben (s. Tab. 5.2), jedoch nur 40 % der basischen Proben mehr oder weniger viele Sprünge auf. Noch deutlicher wird der Unterschied durch die Tatsache, daß bis auf eine Ausnahme nur die basischen Proben mit einem  $\kappa$  unterhalb von 70 % Sprünge besitzen (s. Abb. 27).

Nur bei kleinen Volumina (30 ml bis 40 ml) erhält man auch bei sauren Proben größtenteils sprunghafte Proben, was verständlich ist, da diese weniger inneren Spannungen ausgesetzt sind.

### V.2.3. Die Gelierzeit

Die mit Ammoniumhydroxid durchgeführten Versuchsreihen bestätigen die Ergebnisse von N. Kuschnerus [Kus 1978]. Es zeigt sich deutlich, daß die Transparenz des Aerogels zu kurzen Gelierzeiten hin zunimmt (s. Abb. 29). Bei allen Proben ist auf eine genügend lange Alterungszeit Wert gelegt worden. Ihre Dauer betrug mindestens das vierzigfache der Gelierzeit; damit lag sie immer in einem Bereich, in dem Proben von N. Kuschnerus keine Unterschiede hinsichtlich der Transparenz mehr aufwiesen (vgl. [Kus 1978], S.62, Abb. 26).

Bei Proben mit Ameisensäure konnte ein so eindeutiger Zusammenhang nicht gefunden werden. Innerhalb von Versuchsreihen, bei denen die Gelierzeit durch den Wasseranteil variiert wurde, nimmt die Transparenz zu geringeren Gelierzeiten (höheren Wasseranteilen) hin ein wenig zu (s. Abb. 29 und Abb. 30), kommt aber über die Grenze von

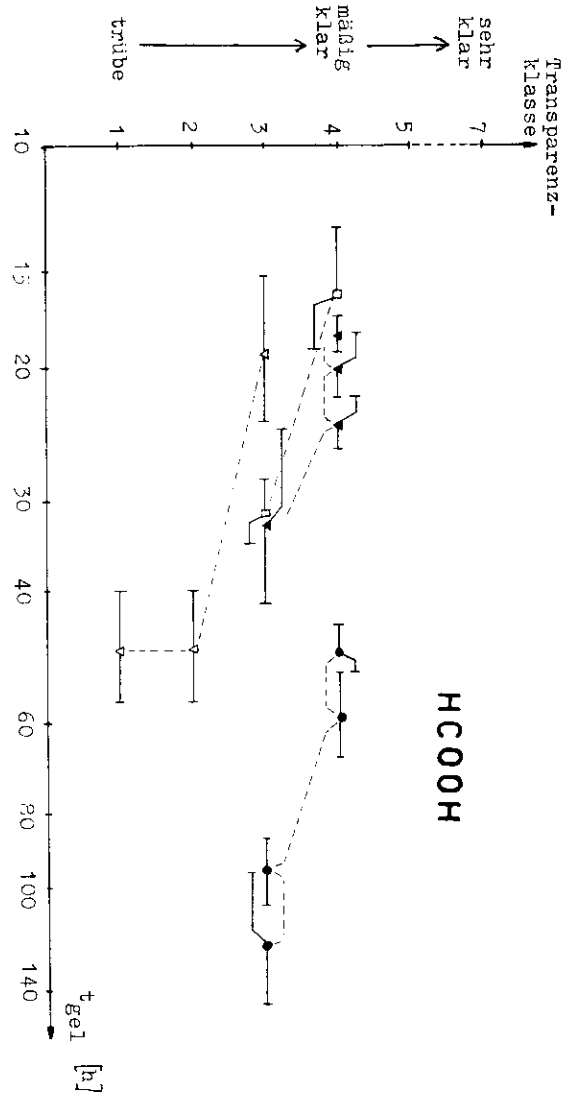
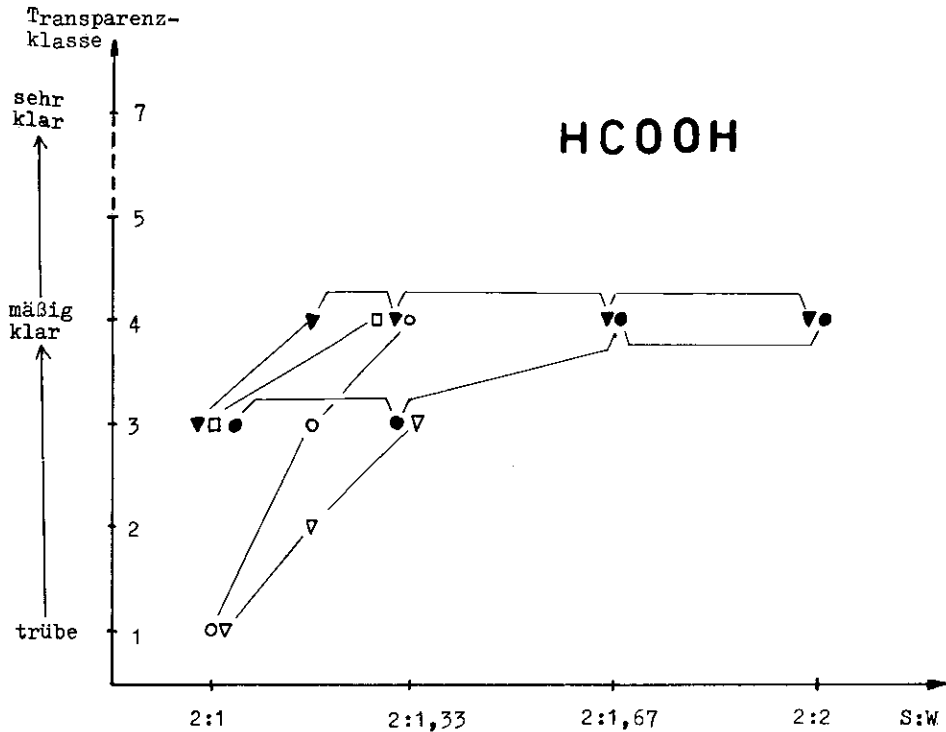


Abb. 29 Die Transparenz des Aerogels in Abhängigkeit von der Gelierzeit, Katalysator HCOOH

Aufgeführt sind nur Proben mit genügend bekannter Gelierzeit. Proben identischen Mischansatzes, bei denen nur der Anteil des Wassers variiert wurde, sind durch Striche verbunden.  
 ○, ● : Mischansatz in Methanol  
 ◊, ▲ : Mischansatz in Isopropanol  
 □ : Mischansatz in Methanol und Isopropanol  
 ●, ▲ hergestellt mit frisch destillierten Ester



**Abb. 30** Die Transparenz von Aerogel in Abhängigkeit vom Wasseranteil mit HCOOH als Katalysator

Zeichen : s. Abb. 29

**Anmerkung:** Die mit ○, ▽ gekennzeichneten Serien erwecken den Eindruck, als ließe sich durch die Erhöhung des Wasseranteiles die Transparenz noch steigern; man beachte aber, daß die mit ●, ▽ gekennzeichneten Serien gleichen chemischen Ansatzes sind.

Transparenzklasse 4 nicht hinaus. Eine weitere Verkürzung der Gelierzeit durch einen höheren Wasseranteil führt offenbar nicht mehr weiter (beachte die Anmerkung in Abbildung 30).

Da sich kein Mischansatz als besonders erfolgversprechend erwies, wurden in den Versuchsreihen im Gegensatz zum Ammoniumhydroxid viele Parameter variiert. Die in Abbildung 29 dargestellten Serien sind daher nicht direkt miteinander vergleichbar.

Eine weitere Verkürzung der Gelierzeit über die dargestellten Werte hinaus ließ sich nicht mehr erreichen, so daß eine Steigerung der Transparenz über diesen Parameter unwahrscheinlich ist.

Zusätzlich kann man den beiden Abbildungen entnehmen, daß die Transparenz von Proben mit frisch destilliertem Ester nicht wesentlich über der der anderen liegt.

#### V.2.4. Die Konzentration des Katalysators

Bei der Verwendung von Ammoniumhydroxid erweist sich die Gelierzeit als eine Größe, mit der die Transparenz des Aerogels erheblich beeinflusst werden kann. Die Ergebnisse in Kapitel IV zeigen, daß diese sich sowohl durch einen höheren pH-Wert (höhere Katalysatorkonzentration) als auch durch einen höheren Wasseranteil verkürzen läßt. Daraus ergibt sich die Frage, welcher der beiden Parameter bei gleicher Gelierzeit die Transparenz nachhaltiger beeinflusst.

Dazu wurden zwei Paare von Proben miteinander verglichen, bei denen die Gelierzeit etwa gleich, die Konzentration des Katalysators sowie des Wasseranteils unterschiedlich waren (s. Abb. 31). In Abbildung 31a sieht man, daß trotz gleicher Gelierzeit die Transparenz innerhalb jeden Paares unterschiedlich ist: die Proben mit der höheren Konzentration an Katalysator weisen die jeweils bessere Transparenz auf (s. Abb. 31b). Offenbar ist weniger die Gelierzeit als der

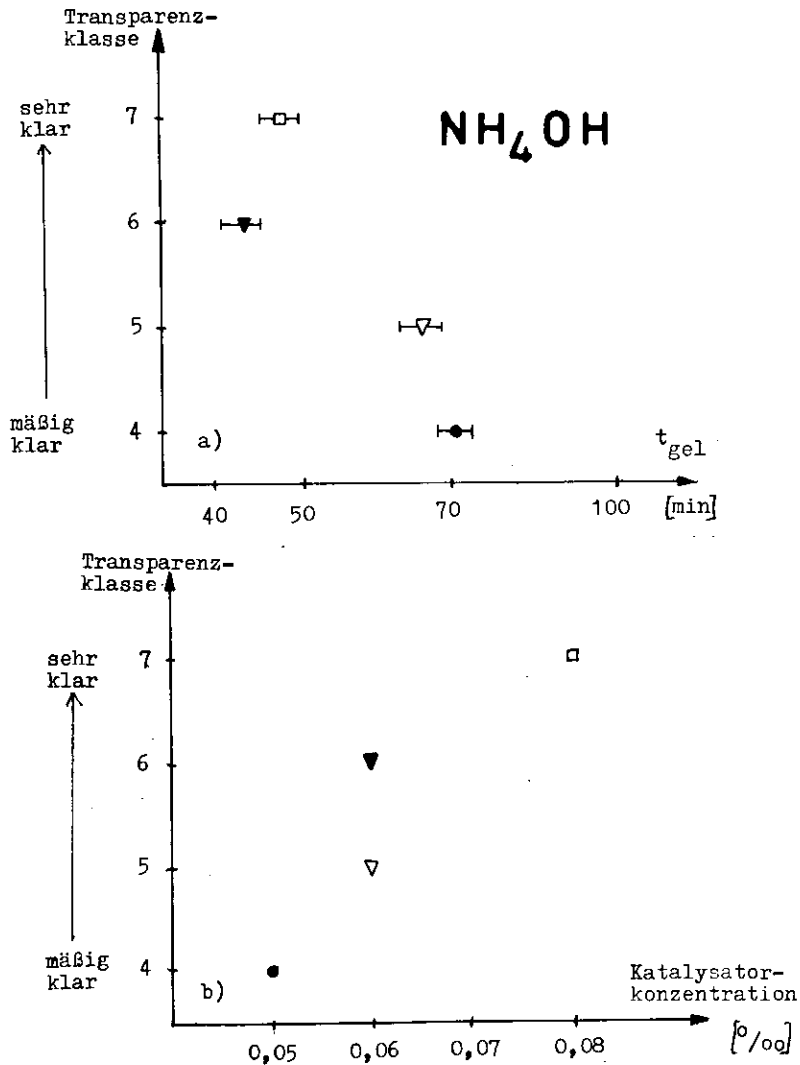


Abb. 31 Die Transparenz des Aerogels in Abhängigkeit von Gelierzeit und Katalysatorkonzentration. Katalysator  $NH_4OH$

Alkohol : Methanol

S : W = 2 : 1 (  $\nabla, \square$  )  
 S : W = 2 : 1,67 (  $\bullet, \blacktriangledown$  )

pH-Wert der Lösung der Parameter, der die Transparenz bestimmt.

Zugleich zeigt bei gleicher Katalysatorkonzentration die Probe mit dem höheren Wasseranteil (der höheren Dielektrizitätskonstante) und damit kürzeren Gelierzeit die bessere Transparenz (in Abbildung 31 ist dieses Paar mit  $\nabla, \blacktriangledown$  gekennzeichnet).

Auch diese Beobachtung kann man als Abhängigkeit der Transparenz von pH-Wert deuten, da die Hydroxylionenkonzentration in der Probe mit der höheren Dielektrizitätskonstanten größer ist.

Durch den unterschiedlichen Wasseranteil erfolgt aber auch eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in (2.5) (s. II.3.1.). Dies beeinflusst die Ladung der Primärteilchen und damit die sich ausbildende Gelstruktur (vgl. [Okk 1970], S.228).

#### V.2.5. Die Art des basischen Katalysators

Neben den bisherigen Einflüssen spielt auch die Art des basischen Katalysators eine wichtige Rolle für die Transparenz. Verwendet man beispielsweise anstelle von Ammoniumhydroxid Natriumhydroxid als Katalysator, so daß sich pH-Werte und Gelierzeiten gleicher Größenordnung einstellen (vgl. Tab. 5.3), so erhält man ein überraschendes Ergebnis: während die Alkogelege von besonders hoher Klarheit sind, werden die Aerogele fast völlig weiß. Sie haben im Autoklaven so stark nachgereagert, daß das gesamte sichtbare Licht gestreut wird. Dabei sind die Proben nur schwach geschrumpft. Die Probe mit der schwächsten Konzentration an Natriumhydroxid weist noch einen gewissen Blauschimmer auf. Das Ausmaß des Nachreagierens steigt offenbar mit der Konzentration des Natriumhydroxids.

Man kann annehmen, daß das Gelgerüst durch eine starke Peptisation (Aufbrechen der SiO-Si-Bindung) im Autoklaven zer-

**Tabelle 5.3** Aerogelherstellung mit NaOH als Katalysator

Mischansatz: S : A : W = 2 : 4,2 : 1,8

Alkohol : Methanol

Konzentration (molar; bezogen auf W)	t <sub>gel</sub>	pH-Wert (5' nach Beginn des Rührens)	Transparenz
0,02	10 ± 1min	6,7	völlig weiß
0,01	20 ± 1min	6,4	↓
0,005	60 ± 20min	5,8	
0,0001	120 ± 20min	5,4	weiß mit Blauschimmer

**Tabelle 5.4** Abhängigkeit der Transparenz des Aerogels von der Rührdauer (t<sub>Rühr</sub>) bei identischen chemischen Parametern

Mischansatz: S : A : W = 2 : 5 : 1

Alkohol : Methanol

Katalysator : NH<sub>4</sub>OH

Konzentration des NH <sub>4</sub> OH	t <sub>gel</sub>	t <sub>Rühr</sub>	$\frac{t_{Rühr}}{t_{gel}}$	Transparenz- klasse
4,5 · 10 <sup>-2</sup> ‰ (Kästchen II in Abb. 28)	200'	25'	0,13	4
		30'	0,15	4
		60'	0,30	5
6 · 10 <sup>-2</sup> ‰ (Kästchen I in Abb. 28)	60'	21'	0,34	6
		27'	0,47	5
		40'	0,67	7

stört worden ist; vom Natriumhydroxid ist bekannt, daß es stark peptisierend wirkt [Ile 1955].

Umgekehrt zeigen andere Versuche in unserer Gruppe, daß Aerogel, das mit "Wacker Silan HMN" [HMN] katalysiert worden ist, eine etwas bessere Transparenz besitzt als mit Ammoniumhydroxid katalysiertes Aerogel vergleichbaren Mischansatzes [Bal, Poe, pM].

Eine Erklärung für die unterschiedliche Transparenz könnte die verschieden starke Fähigkeit der Katalysatoren sein, peptisierend zu wirken. So schreibt Iler, daß verschiedene Katalysatoren unterschiedliche Ladungsverhältnisse auf den Primärteilchen erzeugen können [Ile 1955]. Dieses beeinflusst nach Okkerse et. al. aber die Reaktionsgeschwindigkeit [Okk 1970].

Eine andere Erklärung könnte auch dahin gehen, daß Natriumhydroxid weniger flüchtig ist als Ammoniumhydroxid, daher während der Autoklavenfuhre in vergleichsweise höherer Konzentration im Aerogel verbleibt, woraus sich die heftigere Nachreaktion erklärt.

#### V.2.6. Die Rührdauer des Mischansatzes

Als einziger nicht chemischer Parameter wurde in zwei Versuchsreihen die Rührdauer des Mischansatzes variiert. Wie schon oben erwähnt (s. III.1.3.), werden beim Mischansatz von Proben mit stärkerer Konzentration an Ammoniumhydroxid aufgrund der heftigen Reaktion in kurzer Zeit große Wärmemengen freigesetzt. Sie führen zur Schlierenbildung im Mischansatz und nachfolgend im Aerogel, was eine zusätzliche Lichtstreuung verursacht.

Weiterhin beobachtet man ausgedehnte Dichteschwankungen in den Proben, die zu Sprüngen führen können (s. VI.3 sowie [Kus 1978]).

Beide Effekte lassen sich jedoch durch eine längere Rührzeit reduzieren. Dazu wurden zwei Versuchsreihen mit Proben



gleicher Parameter, jedoch unterschiedlicher Rührdauer durchgeführt. Man erhielt Proben unterschiedlicher Transparenz (s. Abb. 28, Kästchen I und II); Tabelle 5.4 entnimmt man, daß dabei in jeder Versuchsreihe die Proben mit längerer Rührzeit die bessere Transparenz aufweisen.

Der Einfluß auf die Homogenität der Dichte ist in VI.3. dargestellt.

#### V.2.7. Die Deutung der Versuchsreihen

Die in den letzten Abschnitten dargelegten Ergebnisse zeigen, daß zur Gewinnung transparenten Aerogels ein Alkogel mit möglichst stabilem Gelgerüst hergestellt werden muß.

- Die mit Ameisensäure katalysierten Gele besitzen ein sehr instabiles Gelgerüst (Rißbildungen im Alkogel und starkes Schrumpfen im Autoklaven) und kommen gleichzeitig über eine mittelmäßige Transparenz nicht hinaus. Die viel stabileren Proben mit Ammoniumhydroxid lassen sich dagegen in guter Transparenz herstellen.

Unklar ist in diesem Zusammenhang, ob auch die beobachtete Abhängigkeit der Transparenz von der Konzentration des Ammoniumhydroxids und damit des pH-Wertes eine Frage der Stabilität des Gelgerüsts ist. Die vorliegende Literatur gibt darüber keine hinreichende Auskunft. Okkerse et. al. schreiben in diesem Zusammenhang nur, daß die vom pH-Wert abhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten und Ladungen auf den Primärteilchen einen Einfluß auf die Größe der Primärteilchen und die Gelstruktur besitzen [Okk 1970], geben aber keine detaillierte Erklärung.

- Für eine gute Transparenz ist eine lange Alterungszeit notwendig [Kus 1978]. Das Gelgerüst muß also eine genügende Stabilität gegen Umstrukturierungen besitzen (vgl. II.5.), bevor ihm unter hohen Temperaturen das Lösungsmittel entzogen wird.

- Die im Autoklaven vor sich gehenden Umlagerungen des Gelgerüsts durch Peptisation spielen für die Transparenz ebenfalls eine wichtige Rolle, wie die Versuchsreihe mit Natriumhydroxid zeigt.

Günstig wäre es daher, wenn der Katalysator zuvor aus dem Alkogel herausgezogen werden könnte. Das wäre beispielsweise möglich mit Ionenaustauscher-Harzen, die man dem über den Alkogel stehenden Alkohol zufügen könnte. Diese binden die aus der Alkogeloberfläche diffundierenden Katalysatorionen an sich und halten so einen dauernden Diffusionsstrom aus dem Alkogel aufrecht.

Derartige Methoden wurden in unserer Gruppe jedoch nicht getestet.

An dieser Stelle seien kurz die Parameter für die transparenteste und sprunghfreie Probe der Versuchsreihen zusammengefaßt:

- frisch destillierter Ester
- Konzentration des Ammoniumhydroxids : 0,08 ‰
- Rührdauer : 35 min
- Gelierdauer : 50 min
- Alterungszeit : 10 d

#### Transparenzklasse 7

- Sprünge : keine
- $\kappa$  : 84 %

#### V.3. Die Messung des Brechungsindex; Untersuchungen zur Homogenität

In den Meßreihen wurde untersucht:

1. ob sich der Brechungsindex des Aerogels durch das Mischungsverhältnis der Ausgangssubstanzen definiert einstellen läßt,
2. inwieweit Schwankungen in der Dichte des Aerogels auftreten,
3. ob die Schwankungen zu Sprüngen führen.

Auf die erste Frage wird im Anhang II ausführlicher eingegangen. Es zeigt sich, daß bei stärker geschrumpften Proben des öfteren erhebliche Differenzen zwischen gemessenen und erwarteten Werten bestehen. Zur zweiten und dritten Frage finden sich schon entsprechende Messungen bei [Kus 1978]. Darin wird gezeigt, daß bei starken Dichteschwankungen häufig Sprünge auftreten.

### V.3.1. Das Meßprinzip

Der Brechungsindex wurde durch die Ablenkung, die ein LASER-Strahl beim Durchgang durch das Aerogel erfährt, gemessen. Der Versuchsaufbau ist in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt. In diesem Versuchsaufbau ist die zylindrische Probe einem gleichschenkligen Dreiecksprisma äquivalent.

Mit den in den Abbildungen gegebenen Bezeichnungen ergibt sich:

$$\frac{n_{\text{Aerogel}}}{n_{\text{Luft}}} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Aerogel}} = \frac{s}{r} \cdot \frac{1}{\cos \left[ \arccos \left( \frac{s}{r} \right) + \frac{1}{2} \arctg \left( \frac{d}{A} \right) \right]} \cdot n_{\text{Luft}} \quad (5.1)$$

In den Versuchsreihen wurde der Brechungsindex aller Proben, die frei von Sprüngen waren oder deren Sprünge so lager, daß in genügendem Abstand davon Messungen möglich waren, an mehreren Positionen der Strahlhöhe  $s$  und verschiedenen Zylinderhöhen  $h$  untersucht. Die Koordinaten der Meßpunkte ( $s$  und  $h$ ) sind ebenfalls der Abbildung 33 zu entnehmen.

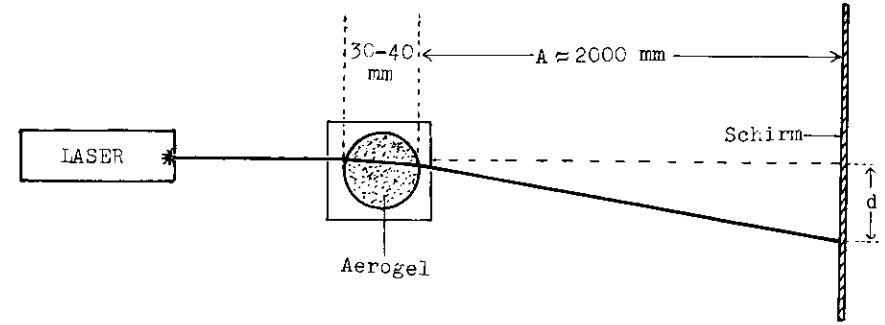


Abb. 32 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues zur Brechungsindexmessung

Wegen des kleinen Brechungsindex des Aerogels muß der Abstand zwischen Aerogel und Schirm einige Meter betragen, um Ablenkungen des LASER-Strahles im Bereich mehrerer Zentimeter zu erhalten.

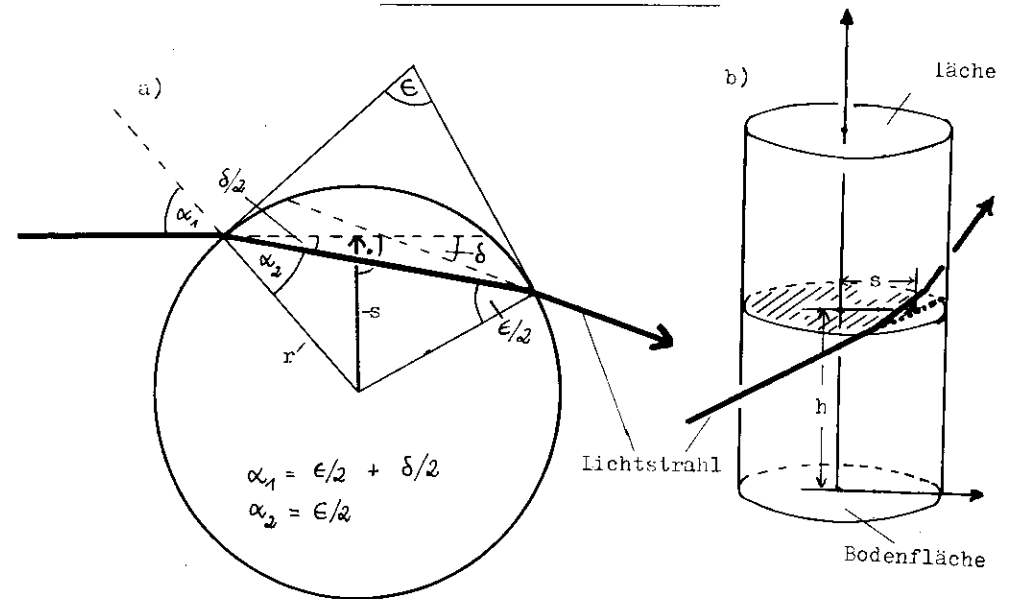


Abb. 33 Zylindrische Aerogelproben als Dreiecksprismen

- a) Draufsicht mit den Winkeln zur Formel (5.1) für den Brechungsindex ( s. S. 46 )  
 b) Seitenansicht mit den Koordinaten  
 Strahlhöhe " s "  
 Zylinderhöhe " h "

V.3.2. Die erforderliche Meßgenauigkeit

Zwischen dem Brechungsindex des Aerogels und seiner Dichte besteht folgender Zusammenhang:

$$n_{\text{Aerogel}} - 1 = 0,209 \text{ cm}^3 / \text{g} \cdot \rho_{\text{Aerogel}} \quad (\text{s. Anhang II})$$

Bestimmt man die Dichte auf diese Weise, so gilt für den relativen Meßfehler:

$$\Delta(n-1) / n-1 = \Delta\rho / \rho$$

Da mit der beschriebenen Meßmethode  $n$  und nicht  $n-1$  bestimmt wird, läßt sich zeigen, daß für einen Meßfehler von

$$\Delta\rho / \rho = 10\%$$

und einem für die Proben typischen Brechungsindex von  $n = 1,02$  eine Meßgenauigkeit von

$$\Delta n / n = 2 \cdot 10^{-3}$$

erforderlich ist.

Für zwei zylindrische Proben, deren Dimensionen und mittlere Brechungsindizes die typischen Werte der untersuchten Proben besitzen, ist der systematische relative Meßfehler in Abhängigkeit von  $s$  nach Fehlerfortpflanzung berechnet (s. Abb. 34).

Als primäre Meßfehler wurden für den Radius  $\Delta r = 0,2 \text{ mm}$ , für die Strahlhöhe  $\Delta s = 0,2 \text{ mm}$  und für den Abstand zwischen Aerogel und Schirm  $\Delta A = 5 \text{ mm}$  angenommen. Der Ablesefehler für die Strahlablenkung  $d$  (vgl. Abb. 32) ist bedingt durch die Verschmierung des Laserstrahles, welche zum einen durch die zylindrische Form der Proben, zum anderen durch die Lichtstreuung im Aerogel und Unregelmäßigkeiten auf den Seitenflächen der Proben verursacht ist. Dieser Meßfehler wur-

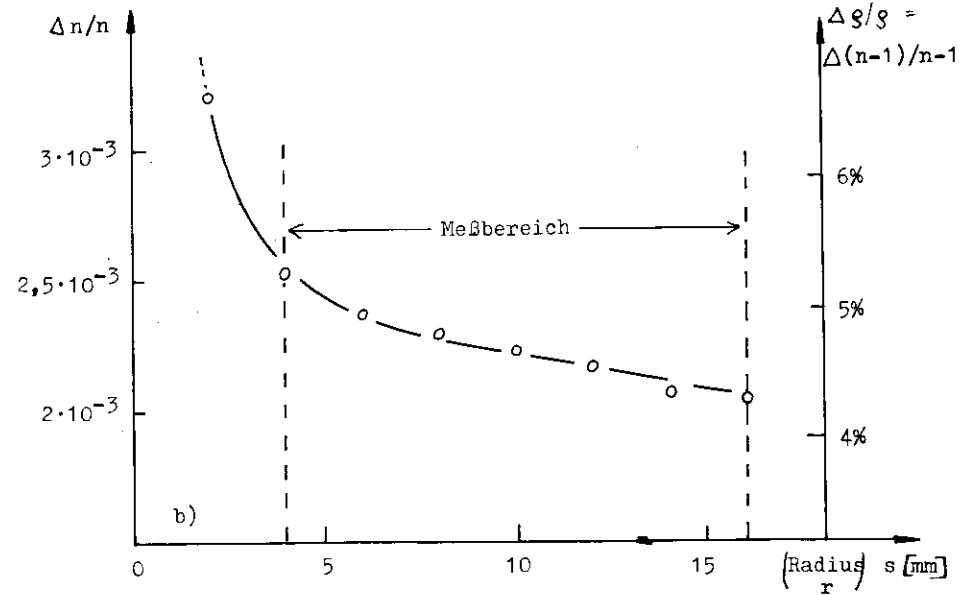
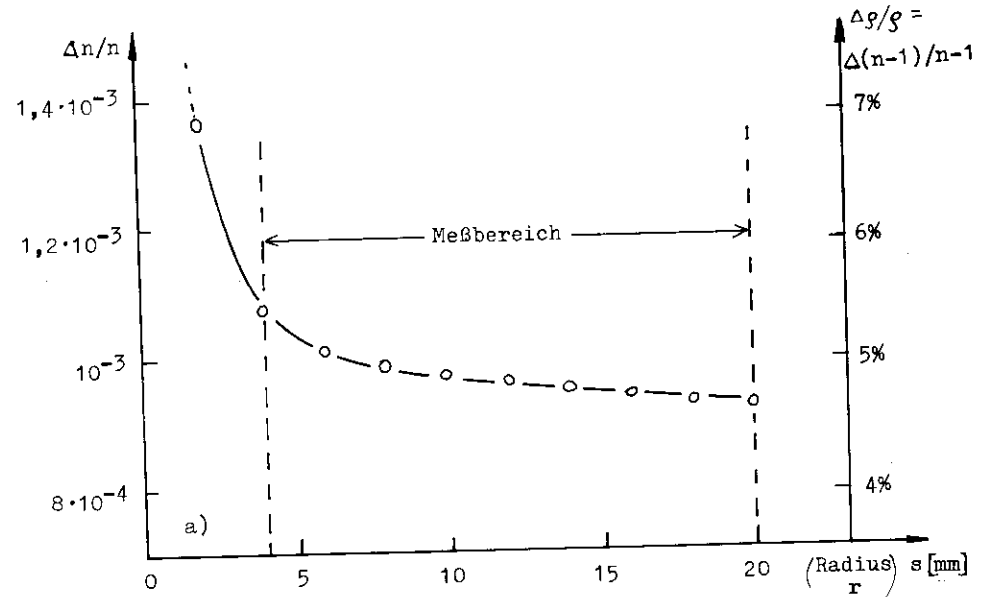


Abb. 34 Systematischer Fehler der Brechungsindexmessung für zylindrische Aerogelstücke

Berechnet für a)  $n = 1,02$  ; Radius  $r = 23 \text{ mm}$   
 b)  $n = 1,05$  ; Radius  $r = 18 \text{ mm}$

de daher für jeden Meßpunkt einzeln bestimmt, für die Rechnung aufgrund typischer Werte  $\Delta d = 0,05 \cdot d$  angesetzt. Im Meßbereich liegt dieser Fehler bei einigen Promille. Die rasche Zunahme in der Nähe der Zylinderachse ist durch die hohen relativen Fehler der Winkel  $\epsilon$  und  $\delta$  (s. Abb. 33) bedingt.

### V.3.3. Die Meßergebnisse

In der überwiegenden Zahl (70 %) der Messungen stellt man einen für die zylindrischen Proben typischen Dichteverlauf fest. Auf einer festen Zylinderhöhe  $h$  nimmt die Dichte von außen nach innen ab (s. Abb. 35).

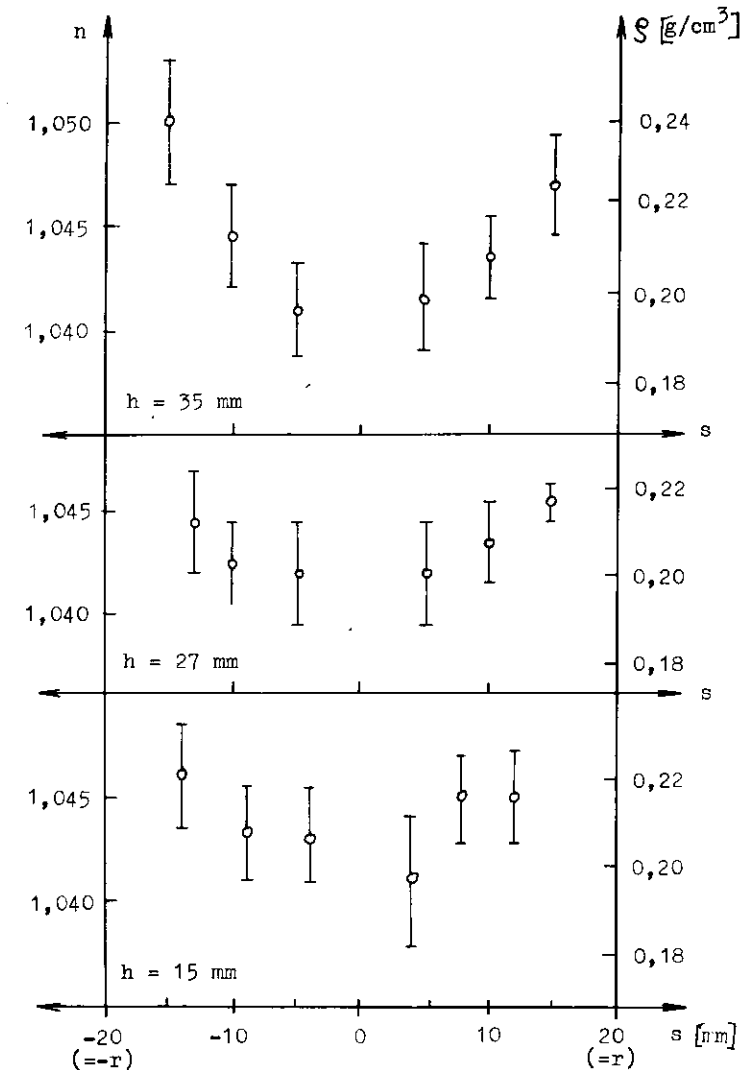
Die prozentuale Differenz des Brechungsindex liegt üblicherweise im Bereich einiger Promille, was Dichteunterschieden von 10 % - 20 % entspricht. Da es sich bei den Messungen um integrale Mittelwerte längs des LASER-Strahles handelt, sind die tatsächlichen Unterschiede zwischen Innen- und Außenwerten höher.

Die nach innen abnehmende Dichte ist möglicherweise durch ein verstärktes Schrumpfen der Proben an der Oberfläche verursacht. Offen ist jedoch, ob diese Struktur im Alkogel schon vorhanden war.

In der Regel wurde dieses Dichteprofil auf allen vermessenen Höhen einer Probe beobachtet. Gelegentlich abweichende Dichteprofile liegen in der Hälfte der Fälle bei einer Sprungstelle (s. Abb. 39).

Ansonsten ziehen sich die abweichenden Dichteprofile durch eine ganze Probe hindurch, weisen jedoch keine typischen Gemeinsamkeiten auf. In diesen Fällen konnte eine Korrelation zu anderen Parametern (beispielsweise starkem Schrumpfen oder vielen Schlieren) nicht beobachtet werden.

Auch der mittlere Brechungsindex bei konstanter Zylinderhöhe ist an den Boden- und Oberflächen bei 75 % der sprungfreien Stücke höher als in der Mitte. Dabei sind die Unterschiede



**Abb. 35** Dichteprofil einer zylindrischen Aerogelprobe als Funktion der Strahlhöhe  $s$  auf verschiedenen Höhen  $h$

Die Fehlerbalken stellen den systematischen Fehler des Messwertes dar.

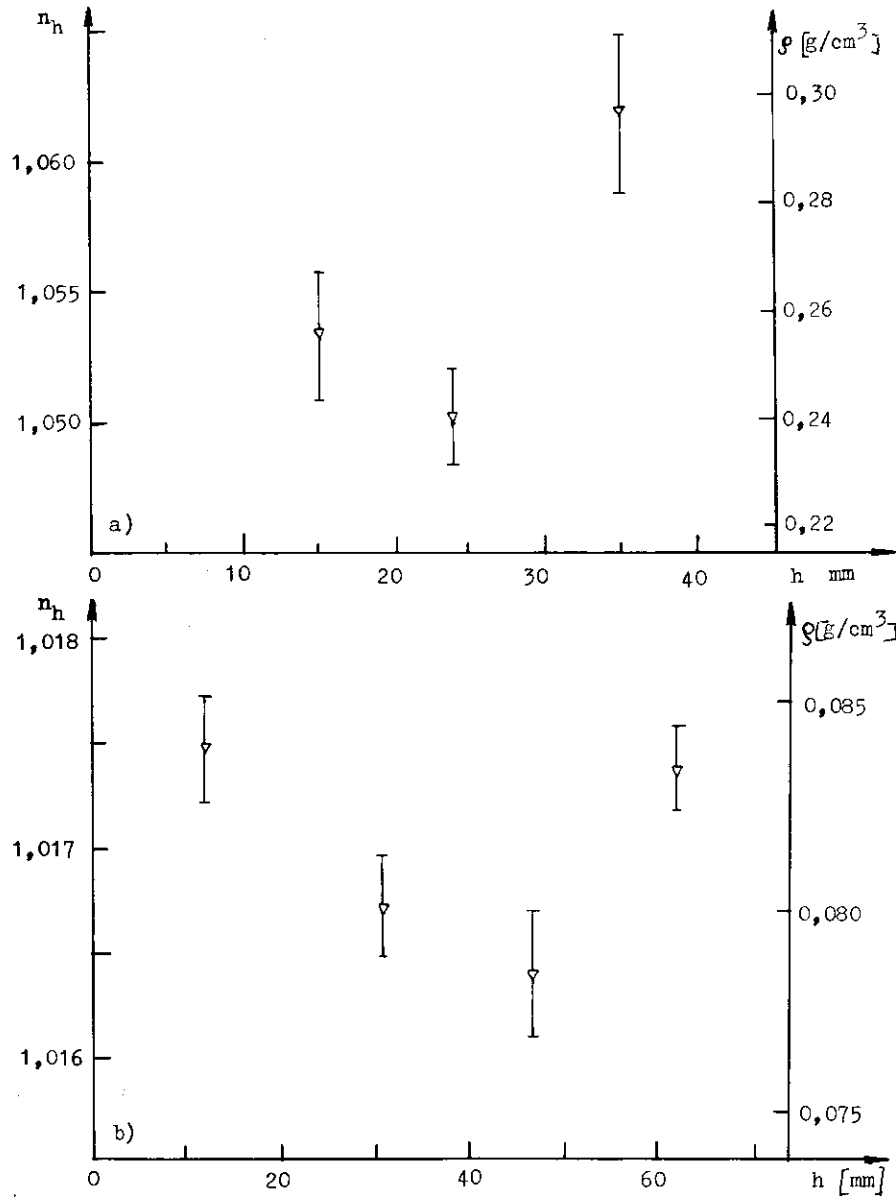


Abb. 36 Der über die Strahlhöhe  $s$  gemittelte Brechungsindex  $n_h$  als Funktion der Zylinderhöhe  $h$

Der dargestellte Verlauf ist typisch für 9 von den 12 untersuchten Proben. Die Fehlerbalken stellen den statistischen Fehler des Mittelwertes dar.

a) Katalysator HCOOH

Die Probe ist an der Oberfläche stark konisch geschrumpft

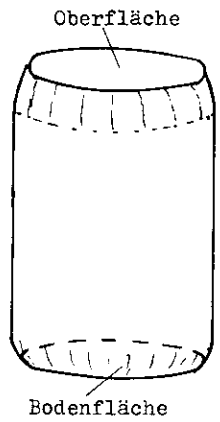
b) Katalysator NH<sub>4</sub>OH

zur Oberfläche meist größer als zur Bodenfläche. Die Dichteunterschiede zwischen Mitte und Oberfläche von teilweise 20 % sind mit Sicherheit auf das stark konische Schrumpfen der Proben an der Oberfläche zurückzuführen (s. Abb. 37). Auf das konische Schrumpfen der Aerogelproben wird im folgenden Kapitel noch eingegangen.

Ob die höhere Dichte an der Bodenfläche ebenfalls dadurch verursacht ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, da die beobachtete leichte Radiusänderung auch alleine durch die Glasform verursacht sein kann. Ebenso gut kann man annehmen, daß vor der Alkobelbildung die schwereren Primärteilchen nach unten sinken und dort ein Gelgerüst höherer Dichte aufbauen.

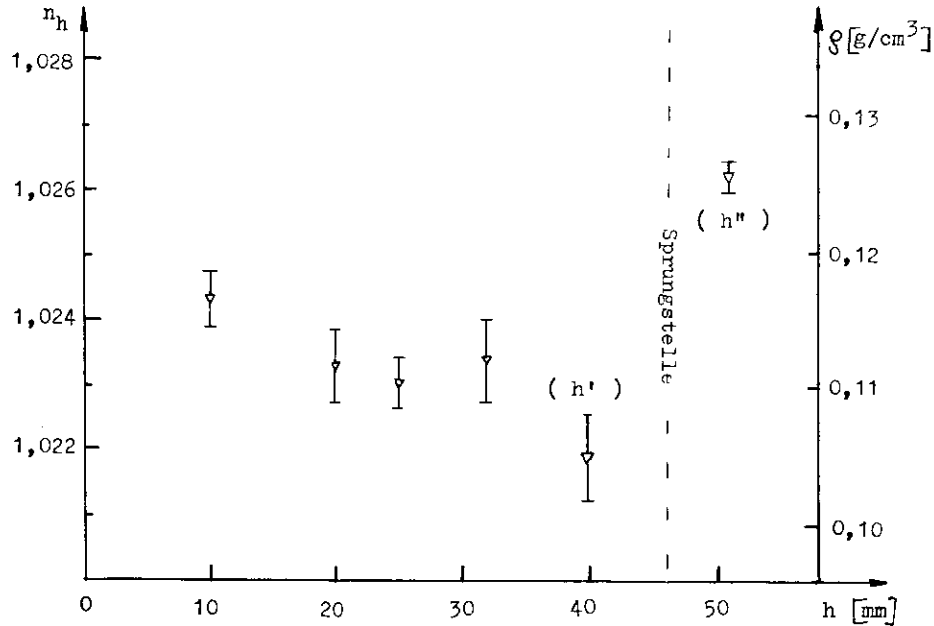
Dafür sprechen auch Messungen von N. Kuschnerus an Proben, die im Autoklaven nicht geschrumpft sind. Bei diesen nimmt der Brechungsindex von der Bodenfläche zur Oberfläche hin durchgehend ab [Kus 1978].

Wie weiter oben erwähnt, zeigten andere Messungen von N. Kuschnerus, daß zur Zylinderachse senkrechte Sprünge mit Dichteschwankungen in ihrer Umgebung verbunden sind. In meinen Meßreihen war eine entsprechende Untersuchung nur an einer Probe möglich. Man beobachtet an der Sprungstelle eine rapide Dichtezunahme von 16 % (s. Abb. 38), ohne daß ein konisches Schrumpfen an der Oberfläche auftrat. Zugleich besitzen die Zylinderhöhen direkt oberhalb und unterhalb der Sprungstelle ein unterschiedliches Dichteprofil (s. Abb. 39).



**Abb. 37** Konisches Schrumpfen an der Oberfläche einer zylindrischen Aerogelprobe

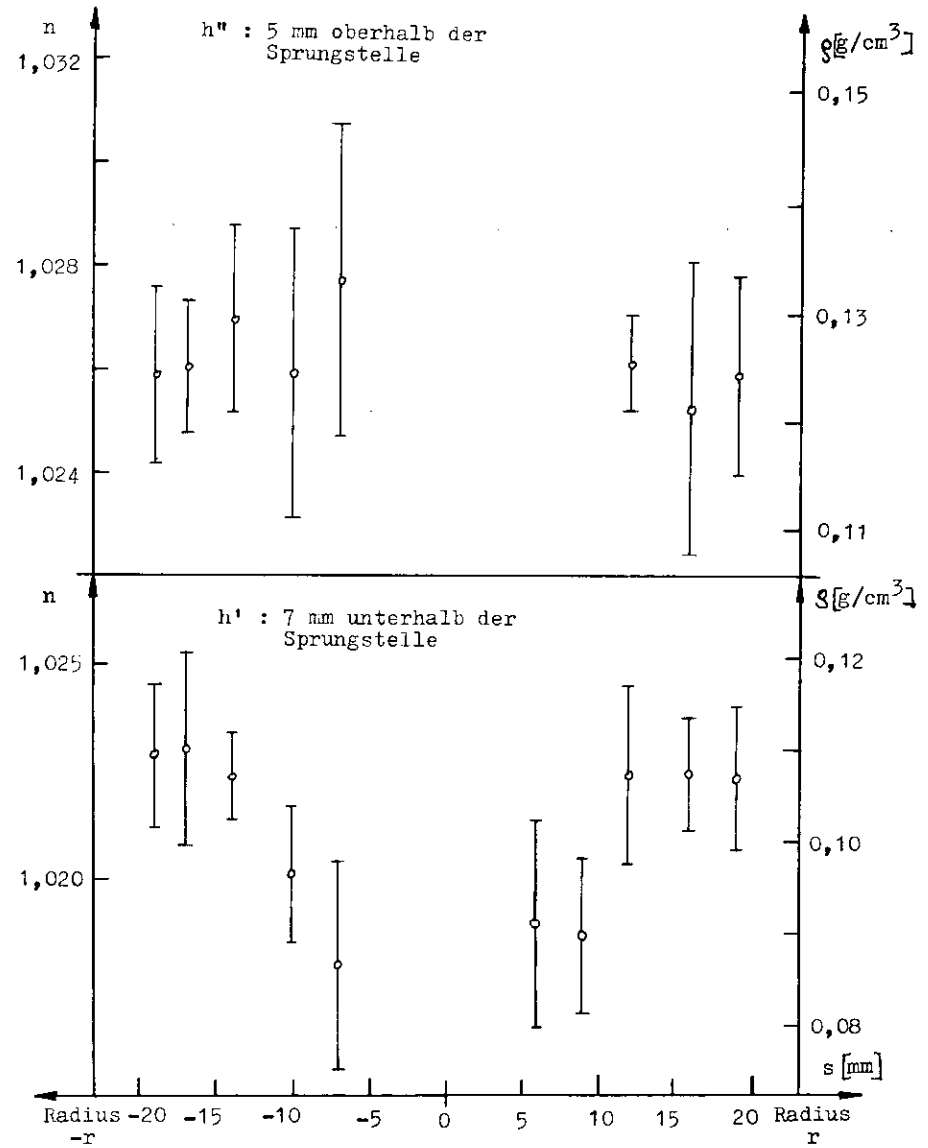
Die auftretende Rundung an der Bodenfläche ist möglicherweise allein durch die Form des Gefäßes verursacht.



**Abb. 38** Plötzliche Zunahme des Brechungsindex  $n_h$  an einer zur Zylinderachse senkrechten Sprungstelle

Ein konisches Schrumpfen konnte an der Oberfläche dieser Probe nicht beobachtet werden; die plötzliche Zunahme der Dichte kann dadurch also nicht erklärt werden.

Die Fehlerbalken stellen den statistischen Fehler des Mittelwertes dar.



**Abb. 39** Verlauf des Brechungsindex auf den Höhen  $h'$  (unterhalb der Sprungstelle) und  $h''$  (oberhalb der Sprungstelle) (vgl. Abb. 38)

Im negativen Bereich von  $s$  ist ein unterschiedliches Profil zu erkennen. Während die Dichte auf der Höhe  $h'$  wie auf allen darunterliegenden Höhen zur Mitte hin abnimmt, bleibt sie auf der Höhe  $h''$  konstant.

Im positiven Bereich von  $s$  war auf  $h''$  eine durchgehende Messung nicht möglich, da der LASER-Strahl hier im Aerogel zu weit aufgefächert wurde. Angegeben ist der systematische Fehler des Meßwertes.

## VI. DIE SERIENHERSTELLUNG HEXAGONALER AEROGELSTÜCKE GROSSEN VOLUMENS

Nach Kenntnis eines großen Teiles der in Kapitel V dargestellten Ergebnisse war die Qualität des hergestellten Aerogels bereits so gut, daß mit einer Serienproduktion begonnen wurde. Die Maße dieser Aerogelstücke entsprachen denen für den TASSO-Detektor vorgesehenen Stücke. Die produzierten Stücke dienen zum Einbau in Testzähler größerer Radiatorfläche (s. Kap. VII), zum anderen sollten mit ihnen Erfahrungen für die eigentliche Serienproduktion zum TASSO-Detektor gewonnen werden.

### VI.1. Die Formen

Die Formen, in denen die Gele hergestellt wurden, sollten folgenden Forderungen genügen:

- Sie sollten für die Testversuche einfach, billig und in kurzer Zeit herzustellen sein.
- Sie mußten den extremen chemischen und physikalischen Bedingungen im Autoklaven standhalten.
- Die Grundfläche sollte von einer geometrischen Form sein, mit der man Flächen fugenlos auslegen kann.

Als Formmaterial wurde V2A-Stahl gewählt. Ein 1,5 mm starkes Blech wurde für die Formenwand zu einem gleichseitigen Sechseck gebogen, das auf eine kreisförmige Bodenplatte gestellt wurde.

Da diese Form nicht dicht abschließt, wurde sie in einem zylindrischen Glasgefäß entsprechender Paßform untergebracht (s. Abb. 40).

Zwischen der Form und der Glaswand befindet sich damit ebenfalls Aerogel, was jedoch vom innen liegenden sehr sauber getrennt ist.

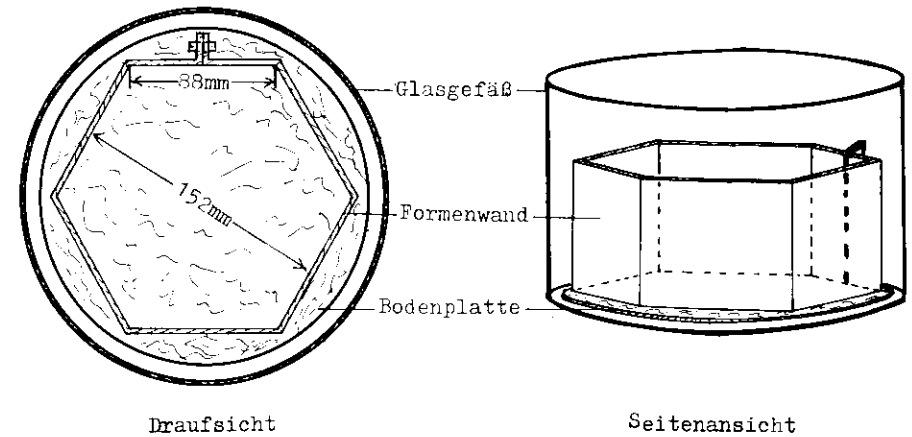


Abb. 40 Die Formen der hexagonalen Aerogelstücke

Tabelle 6.1 Die Parameter der Serienproduktion

Mischansatz	:	S : A : W = 2 : 5 : 1
Alkohol	:	Methanol
Konzentration	:	0,06 - 0,08 ‰
Rührdauer	:	40 min (anfangs 20 min)
Gelierzeit	:	50 min - 60 min
Alterungszeit	:	7 d - 10 d
Form	:	Hexagonale Grundfläche
Höhe	:	3,5 cm
Grundfläche	:	190 cm <sup>2</sup>
Volumen	:	660 cm <sup>3</sup>
$\chi$	:	wurde nicht bestimmt
Transparenzklasse	:	5 - 7
Mittlerer Brechungsindex	:	1,023 - 1,027

Die Formen wichen in zwei Punkten von einem idealen Sechseck ab:

- Die Knickwinkel besaßen eine Ungenauigkeit von  $\pm 2^\circ$ .
- Die Knicke konnten nicht beliebig scharf gemacht werden. Daher ließen sich die Stücke nicht fugenlos aneinander setzen.

Als problematisch erwies sich das Herausnehmen des Aerogels aus den Formen, da die Stücke sehr leicht brechen. Am praktikabelsten stellte sich das Stürzen der Stücke heraus. Dieser Methode kommt entgegen, daß die Proben im Autoklaven leicht schrumpfen.

Es zeigte sich jedoch, daß das Aerogel teilweise sehr fest am V2A-Stahl haftet. Daher blieben beim Stürzen Teile der regelmäßig gesprungenen Stücke an der Form hängen. Um die Proben schadlos aus der Form zu holen, wurde das Formeninnere mit Teflon eingesprüht (Frühere Versuche mit Teflonfolie hatten gezeigt, daß diese den extremen Bedingungen im Autoklaven chemisch standhält [Poe, p.4]).

Von der so bearbeiteten Form löst sich das Aerogel sehr gut, sodaß die Stücke schadlos aus den Formen gestürzt werden konnten. Von Nachteil ist, daß die Teflonschicht nach mehrmaligem Gebrauch teilweise am Aerogel haften bleibt oder in das Aerogel eindringt [Gal, p.4].

#### VI.2. Die Parameter des Mischansatzes

---

Für die Serienproduktion wurden die Parameter des bis dahin besten Mischansatzes benutzt (s. Tab. 6.1). Dem Mischverhältnis nach sollte der Brechungsindex in der Gegend von  $n = 1,02$  liegen, die gemessenen Werte lagen, bedingt durch Volumenschwund beim Mischen und dem leichten Schrumpfen im Autoklaven zwischen  $n = 1,023$  und  $1,027$ .

Innerhalb der Serienproduktion konnten noch gewisse Erfahrungen bezüglich der Transparenz und Homogenität der Stücke gewonnen werden.

Deshalb wurde die Konzentration des Katalysators leicht erhöht und die Rührdauer verlängert. Die gewonnenen Ergebnisse sind zum großen Teil in das Kapitel V eingearbeitet worden.

Die Stücke besaßen eine Höhe von 3,5 cm, die Grundfläche belief sich entsprechend den in Abbildung 40 eingetragenen Formenmaßen auf  $190 \text{ cm}^2$ .

#### VI.3. Die Eigenschaften der Stücke

---

Bis auf eine Ausnahme wiesen alle Stücke eine große Anzahl waagrechtter Sprünge auf. Sie lagen fast immer in einer 1 cm hohen Zone auf halber Höhe der Stücke und liefen teilweise quer durch das gesamte Stück (s. Abb. 41).

Eine genaue Ursache für die Sprünge ließ sich nicht ermitteln. Als eine Quelle wurde zunächst die Ausdehnung der Form im Autoklaven angesehen. Da das Gel am V2A-Stahl haftet, kommt es dabei in seinem Inneren zu Spannungen, die an den schwachen Punkten der Gelstruktur zu Rissen führen können.

Dieses kann jedoch nicht als alleinige Erklärung dienen, da die Stücke auch nach dem Einsprühen der Formen mit Teflon die gleichen Sprünge aufwiesen.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Sprünge mit Dichteschwankungen im Aerogel verbunden sind. Dazu wurden jeweils fünf repräsentative Proben mit einer Rührzeit von 20 min beziehungsweise 40 min vermessen.

Die Messung der Dichte erfolgte mit dem in den Abbildungen 32 und 42 dargestellten Versuchsaufbau. Der systematische Fehler der Messung ist unabhängig von  $s$  und liegt für typische Daten ( $\Delta d = \pm 5 \text{ mm}$ ,  $\Delta A = \pm 5 \text{ mm}$ ,  $\Delta \epsilon = \pm 1^\circ$ ) bei

$$\Delta n / n = 2 \cdot 10^{-3},$$



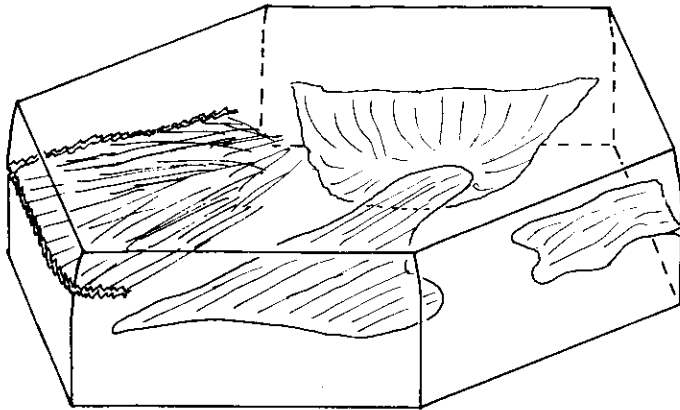


Abb. 41 Typische Sprungstellen der hexagonalen Aerogelstücke

Die Sprünge liegen fast alle waagrecht auf halber Höhe der Probe. Die Sprungfläche kann entweder glatt sein oder eine gezahnte Struktur besitzen. In der Abbildung ist auch das leichte konische Schrumpfen der Proben an der Oberfläche angedeutet.

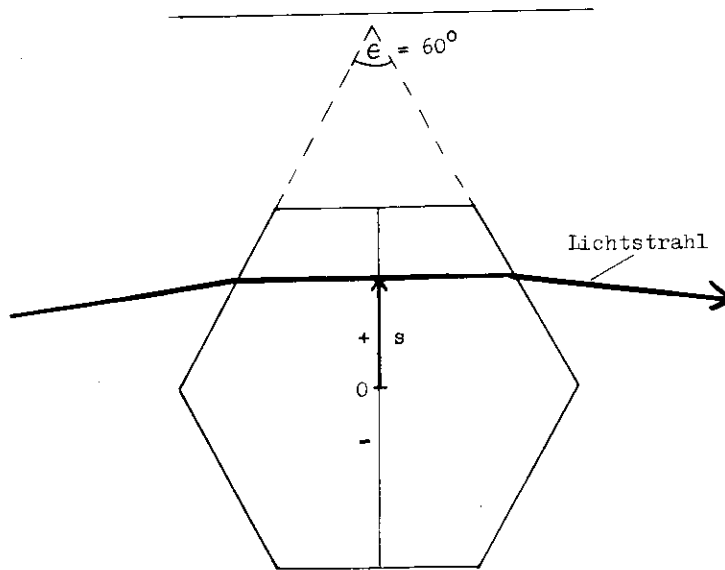


Abb. 42 Hexagonales Aerogelstück als Dreiecksprisma (vgl. Abb. 33)

was einer Dichteauflösung von

$$\Delta \rho / \rho = 10 \%$$

entspricht.

Bei Proben mit einer Rührzeit von rund 20 Minuten zeigten sich starke Dichteschwankungen. Unterhalb der Sprungzone besitzt der Verlauf der Dichte auf einer festen Höhe quer durch das Stück ein "M"-förmiges Profil (s. Abb. 43), wobei die Dichtefluktuationen je nach Probe zwischen 20 % und 40 % betragen.

Oberhalb der Sprungzone ist die Dichte dagegen über den ganzen Bereich konstant.

Zugleich zeigt der Verlauf der über die Strahlhöhe  $s$  gemittelten Dichte als Funktion der Höhe  $h$  Unstetigkeiten (s. Abb. 44).

Zur Behebung dieser Inhomogenitäten wurde die Rührzeit erheblich erhöht (s. Tab. 6.1). Jedoch nahmen daraufhin die Zahl und das Ausmaß der Sprünge nicht ab, obwohl man eine Glättung des Dichteverlaufes unterhalb der Sprungzone beobachtet (s. Abb. 45). Die Sprungzone war bei diesen Stücken nicht mehr so genau definiert, so daß durchgehende Messungen nur auf je einer Höhe ober- und unterhalb der Sprungzone vorgenommen wurden. Daher ließen sich keine Aussagen über den Verlauf der gemittelten Dichten längs der Höhe  $h$  treffen.

Dennoch sieht es so aus, als ob auch die Dichteschwankungen nicht die alleinige Ursache für die Sprünge sind. Möglicherweise muß man mehrere Faktoren zugleich als Ursache ansehen. Das Gelgerüst wird immer Schwachstellen aufweisen, die zu Sprüngen führen, wenn von außen Störungen einwirken (beispielsweise ein zu schnelles Extrahieren des Lösungsmittels aus dem Autoklaven). Es bleibt jedoch die Frage, wieso die Sprünge mehr oder weniger alle auf halber Höhe der Stücke liegen.

Ein gewisses Problem stellt auch das konische Schrumpfen der Proben im Autoklaven dar (s. Abb. 41), weil es das Stapeln der

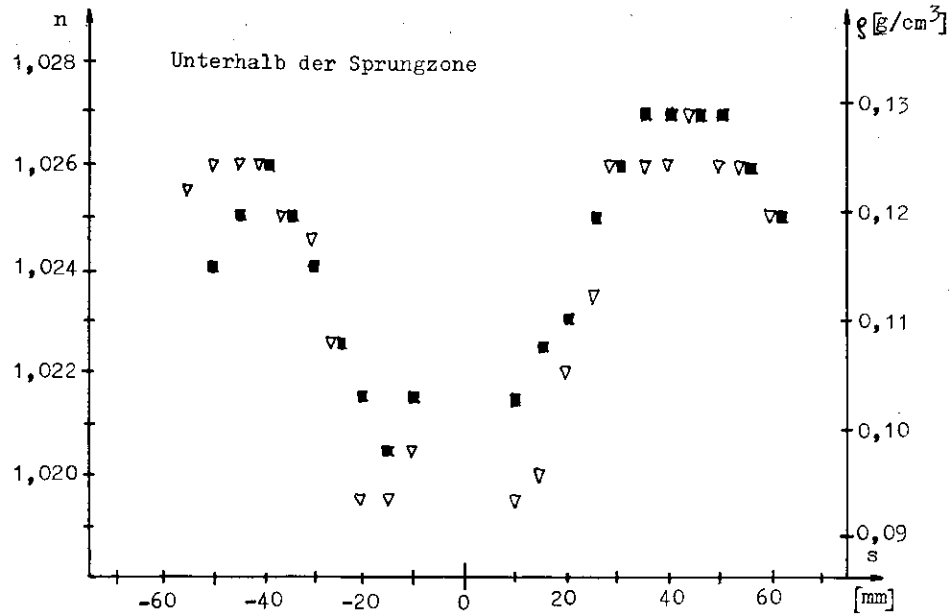
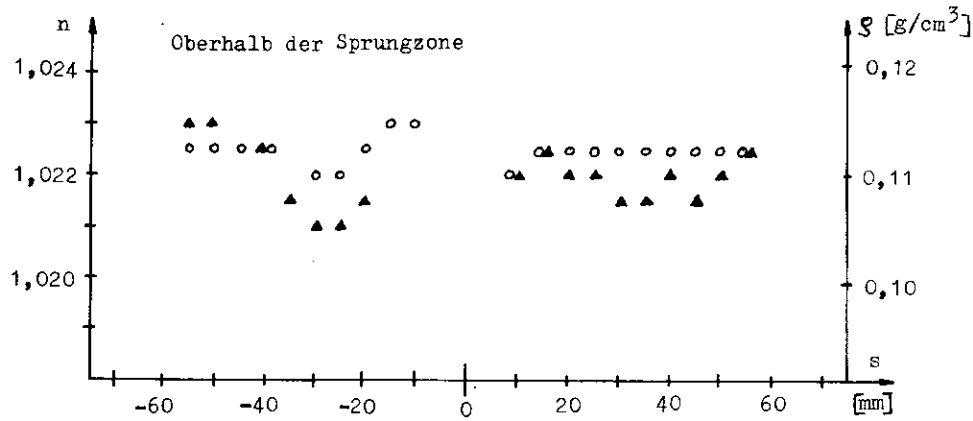


Abb. 43 Dichteprofil verschiedener Höhen als Funktion der Strahlhöhe  $s$  eines Stückes mit einer Rührdauer von 20 min

○ :  $h = 2,7$  cm      ▽ :  $h = 0,8$  cm  
 ▲ :  $h = 2,3$  cm      ■ :  $h = 0,4$  cm

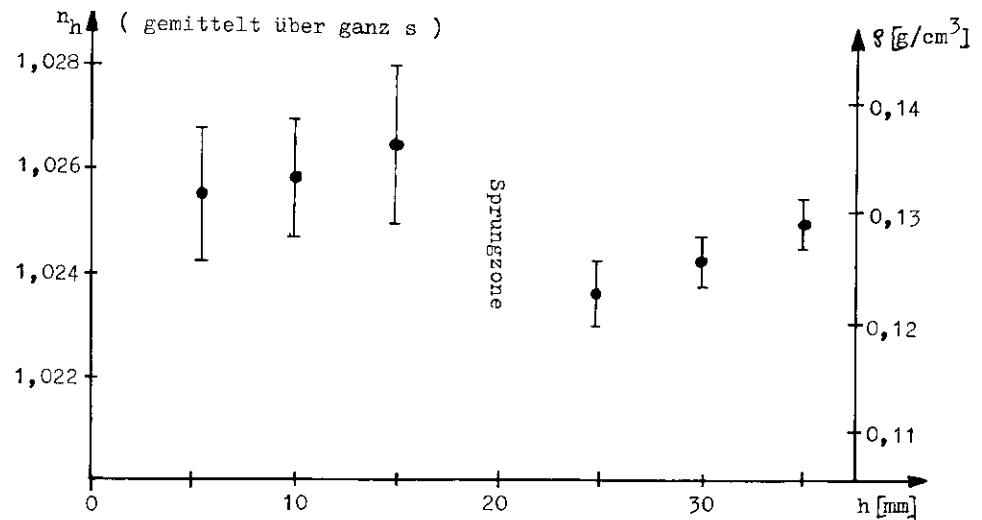
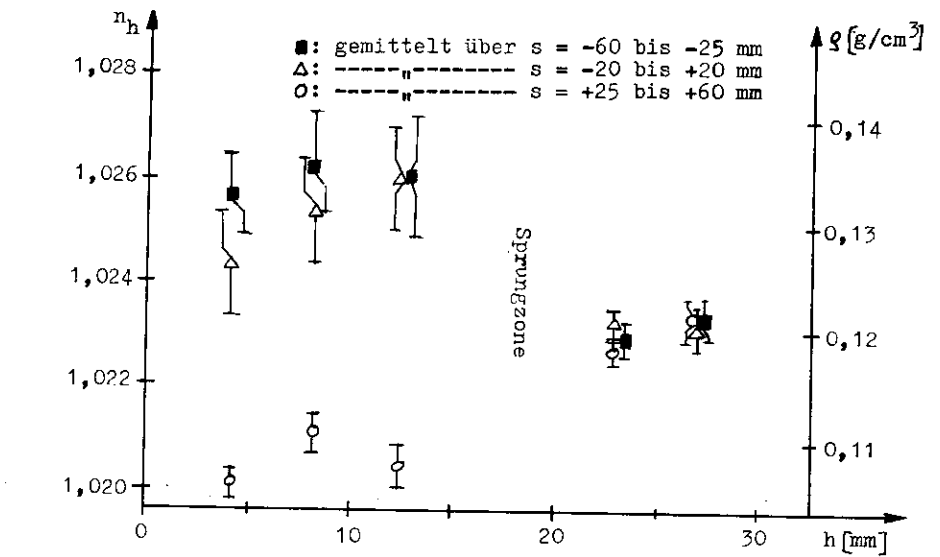
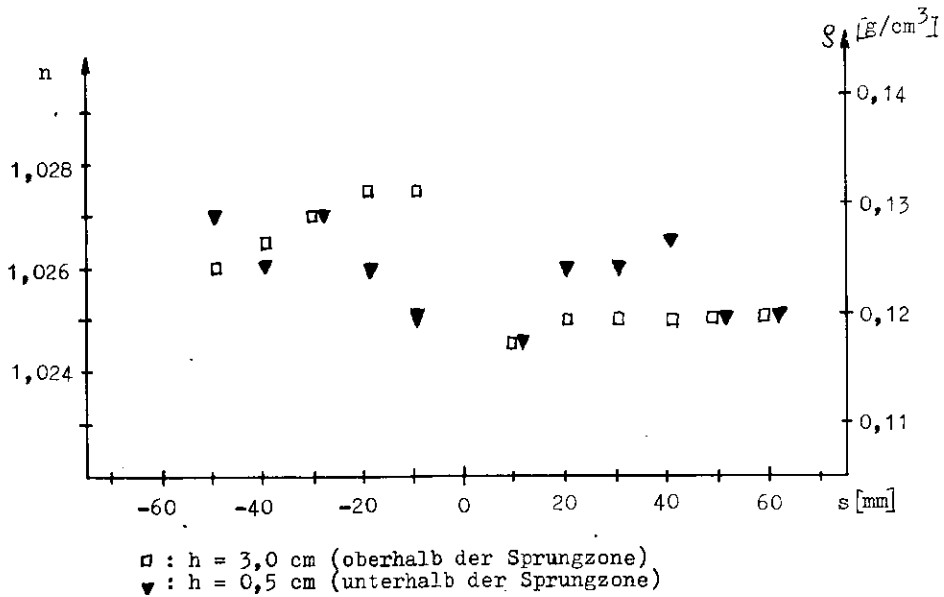
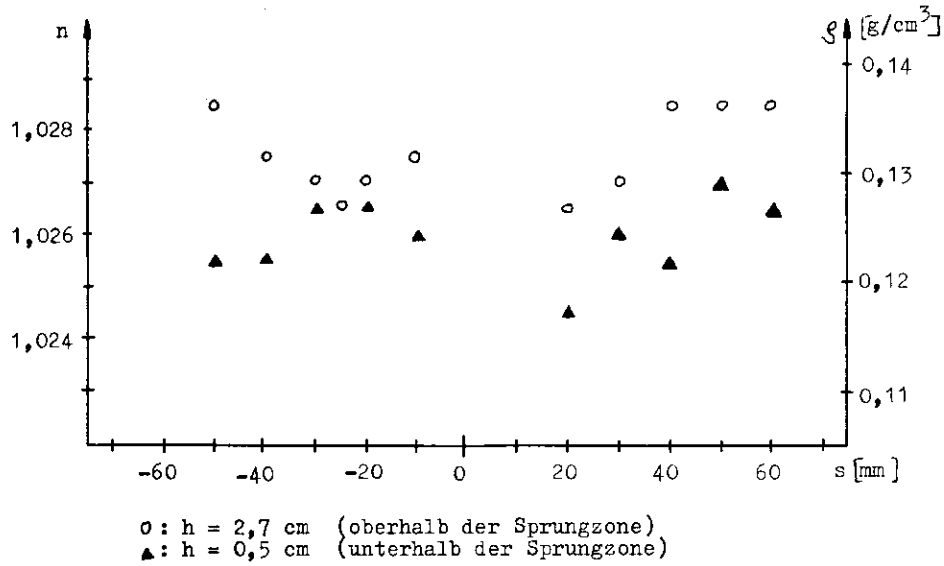


Abb. 44 Unstetigkeitsstellen des über die Strahlhöhe  $s$  gemittelten Brechungsindex  $n_h$  als Funktion der Höhe  $h$  an der Sprungzone

Dargestellt sind die Werte zweier repräsentativer Stücke einer Rührzeit von 20 min. Die Fehlerbalken geben den statistischen Fehler des Mittelwertes an.



Stücke zu größeren Blöcken erschwert. In neueren Versuchsreihen [Bal, Poe] hat sich bestätigt, daß das konische Schrumpfen durch das Verdunsten des Lösungsmittels aus der Geloberfläche zwischen der Gelbildung und dem Drüberstellen des Alkohols (s. III.1.3.) verursacht wird. Es erwies sich nämlich als erfolgreich, auf die noch flüssige Mischung einen schwimmenden Deckel zu setzen und diesen erst zum Drüberstellen des Alkohols vom Alkogel zu entfernen.

Als Ergebnis dieser Testserie zeigt sich, daß zur Herstellung homogener Aerogelstücke großen Volumens eine lange Rührzeit unbedingt erforderlich ist. Dieses steigert auch die Transparenz der Stücke (s. V.2.6.). Ein nicht gelöstes Problem stellte das regelmäßige Auftreten der Sprünge dar. Neuere Versuchsreihen zeigten allerdings, daß sich ihre Häufigkeit durch Herstellen flacherer Stücke (h = 2 cm) reduzieren läßt [Bal, Poe, p<sup>M</sup>].

**Abb. 45** Dichteprofil auf verschiedenen Höhen als Funktion der Strahlhöhe s zweier hexagonaler Aerogelstücke mit einer Rührdauer von 40 min

Die in Abb. 43 gezeigten Dichteschwankungen unterhalb der Sprungzone sind verschwunden.

VII. TESTMESSUNGEN MIT AEROGEL ALS ČERENKOV-RADIATOR

Im Anschluß an die bisherigen Testreihen wurde untersucht, ob sich aus den hexagonalen Proben der Testserie schon ein Čerenkovzähler mit den für den TASSO-Detektor gewünschten Eigenschaften herstellen läßt. Dazu wurden an einem Elektronenstrahl des DESY Versuche mit Čerenkovzählern verschiedener Größe und Lichtsammleigenschaften durchgeführt. Als Radiatoren dienten die qualitativ besten Proben der eigenen Testserie sowie hexagonale und zylindrische Aerogelproben ähnlicher Qualität, die im Anschluß an diese Testserie hergestellt worden waren [Bal, Poe].

Vor der Beschreibung dieser Testversuche sollen jedoch kurz die für die Planung und Auswertung der Versuche relevanten Formeln des Čerenkoeffektes dargestellt werden. Ausführliche Beschreibungen finden sich in [Jel 1958], [Zre 1970].

VII.1. Der Čerenkov-Effekt

Durchquert ein geladenes Teilchen ein Dielektrikum ("Čerenkovradiator") mit einer Geschwindigkeit, welche höher ist als die Lichtgeschwindigkeit in diesem Dielektrikum, so emittiert es elektromagnetische Strahlung. Diese wird in Richtung eines zur Teilchenbahn symmetrischen Kegelmantels mit dem halben Öffnungswinkel  $\theta_c$  (= Čerenkovwinkel) abgestrahlt. Zwischen der Teilchengeschwindigkeit  $\beta = \frac{v}{c}$  (c ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit), dem Brechungsindex des Mediums  $n(\lambda)$  ( $\lambda$  ist die Wellenlänge des Lichtes) und dem Čerenkovwinkel besteht folgender Zusammenhang:

cos  $\theta_c = \frac{1}{\beta n(\lambda)}$  (7.1)

Die Lichtgeschwindigkeit im Dielektrikum wird als Schwellengeschwindigkeit  $\beta_s$  bezeichnet. Schwellengeschwindigkeit und Schwellenimpuls des Teilchens hängen mit dem Brechungsindex  $n(\lambda)$  wie folgt zusammen:

$$p_s = \frac{m}{\sqrt{n^2(\lambda) - 1}}$$

$$\beta_s = \frac{1}{n(\lambda)}$$
 (7.2)

m = Ruhemasse des Teilchens
c = 1

Das Spektrum des Čerenkovlichtes hat folgende Form:

dN/dλ = 2π α Z^2 . sin^2 θ\_c . 1/λ^2 [m^-2] (7.3)

Im kurzwelligem Teil des Spektrums ist die Strahlung also besonders intensiv.

Aus (7.3) ergibt sich die Zahl der pro Weglänge im Wellenlängenintervall (λ\_1, λ\_2) erzeugten Photonen:

N = 2π α Z^2 . ∫ sin^2 θ\_c dλ/λ^2

In erster Näherung setzt man den Brechungsindex des Dielektrikums unabhängig von der Wellenlänge und erhält nach Integration:

N = 2π α Z^2 . sin^2 θ\_c ( 1/λ\_1 - 1/λ\_2 ) [m^-1] (7.4)

Mit (7.1) folgt daraus, daß die Zahl der pro Weglänge erzeugten Photonen mit dem Brechungsindex zunimmt.

VII.2. Schwellenčerenkovzähler

Der Čerenkoeffekt wird zur Bestimmung der Teilchengeschwindigkeit ausgenutzt. Die sogenannten Schwellenčerenkovzähler (s. Abb. 46) basieren darauf, daß das Teilchen nur oberhalb der Schwellengeschwindigkeit des Radiators Čerenkovlicht aussendet. Schaltet man mehrere Čerenkovzähler unterschiedlicher Schwelle hintereinander (wie dieses beim TASSO-Detektor geschieht), so kann man anhand der Zähler, in denen das Teilchen nachgewiesen wird, die Geschwindigkeit auf ein bestimmtes Intervall eingrenzen. Bei genügend genau bekanntem Impuls oder Energie des Teilchens genügt dieses oft zu seiner Identifizierung, da das Massenspektrum der Elementarteilchen diskret ist.

Um zuverlässige Aussagen aus einer derartigen Meßanordnung zu gewinnen, muß das Ansprechvermögen der Čerenkovzähler sehr hoch sein. Die Photonen können jedoch nur mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Die Wahrscheinlichkeit des Lichtnachweises gehorcht einer Binomialverteilung um einem Mittelwert  $N_k$ , der proportional zur Anzahl der pro Ereignis nachweisbaren Photonen  $N$  ist. Für  $N_k/N \ll 1$  und genügend viele Ereignisse geht diese in eine Poissonverteilung über.

Beim Lichtnachweis mit Photovervielfacherröhren ist der Mittelwert dieser Verteilung durch die mittlere Anzahl der von der Kathode emittierten und an der Anode nachgewiesenen Photoelektronenzahl  $\bar{N}_e$  gegeben. Stellt man die Schwelle der Elektronik so ein, daß auch noch einzelne Photoelektronen nachgewiesen werden, so besteht zwischen der Nachweiswahrscheinlichkeit  $\epsilon$  und der mittleren Photoelektronenzahl folgender Zusammenhang:

$$\epsilon = 1 - e^{-\bar{N}_e} \quad (7.5)$$

oder

$$\bar{N}_e = \ln \frac{1}{1-\epsilon} \quad [\text{Roe 1976}].$$

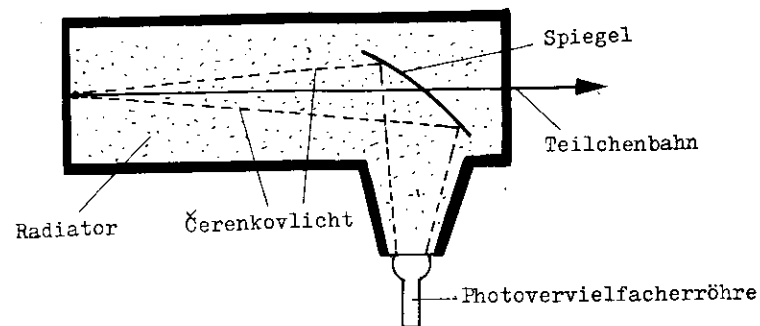


Abb. 46 Prinzipieller Aufbau eines Schwellenčerenkovzählers

Das im Radiator erzeugte Čerenkovlicht wird mit Hilfe eines optischen Systems ( in der Abbildung ein fokussierender Spiegel ) auf eine Photovervielfacherröhre gelenkt.

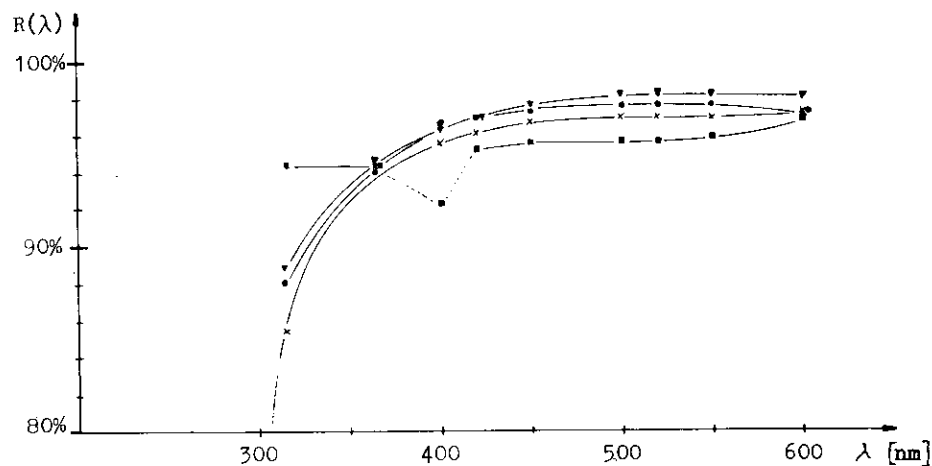


Abb. 47 Der Reflexionskoeffizient  $R(\lambda)$  einiger diffus reflektierender Materialien [Ben 1978]

- x: Millipore-Filter; Typ GSWP 00010 (Herstellerfirma: Millipore Benelux SA); 1 Lage
- v: analog für 3 Lagen Millipore-Papier
- o: BaSO<sub>4</sub>; DIN 5033 (Herstellerfirma Merk, Darmsadt); Verarbeitung nach der Beschreibung von M.Nonaka; Lighting, Research and Technology 6 (1974) 30
- : Eastman white reflecting coating (Herstellerfirma Eastman-Kodak); 4 Lagen

Für eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit muß die Zahl der pro Ereignis nachweisbaren Photoelektronen groß sein. Der Radiator muß daher zur Erzeugung genügend vieler Photonen eine entsprechende Ausdehnung besitzen, ein optisches System zugleich das Čerenkovlicht möglichst vollständig auf die Photokathodenfläche der Röhren werfen. Die Röhren sollten eine spektrale Empfindlichkeit besitzen, die bis weit in den kurzwelligen Bereich des Lichtes reicht, da die Čerenkovstrahlung hier besonders intensiv ist (vgl. Formel (7.3)).

### VII.3. Aerogel als Čerenkovradiator

---

Bei Verwendung von Aerogel als Radiator werden wegen seines (gegenüber Gasen unter Normalbedingungen) vergleichsweise hohen Brechungsindex relativ viele Čerenkovphotonen pro Weglänge erzeugt, deren Nachweis aber durch den hohen Čerenkovwinkel ( $\theta_c \leq 11,4^\circ$  für  $n = 1,02$ ) sowie die starke Lichtstreuung und, in geringerem Maße, -absorption im Aerogel erschwert.

#### VII.3.1. Die Streuung des Lichtes

---

Die Lichtstreuung im Aerogel kann an den Primärteilchen und an den Luftporen seines Gerüsts erfolgen. Nimmt man kugelförmige Streuzentren an, so läßt sich die Lichtstreuung durch die "Mie"-Streuung beschreiben. Intensität und Richtungscharakteristik des gestreuten Lichtes hängen dabei von dem Verhältnis zwischen dem Radius des Streuzentrums und der Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Strahlung ab.

Sind die Streuzentren sehr klein gegen  $\lambda$ , so geht die "Mie"-Streuung in die "Rayleigh"-Streuung über. Für sie gilt folgender Zusammenhang zwischen der Intensität des einfallenden Lichtes ( $I_0$ ) und der des gestreuten Lichtes ( $I_s$ ):

$$\frac{I_s}{I_0} \sim \lambda^{-4} \quad (7.6)$$

Kurzwelliges Licht wird also weitaus stärker gestreut als langwelliges Licht.

Mit zunehmenden Radien treten immer größere Abweichungen von diesem Verhalten auf. Die Intensität des gestreuten Lichtes ist nicht mehr umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge, sondern zu einer niedrigeren Potenz (vgl. dazu [Kus 1978]).

Messungen von Bourdinaud et. al. ergaben, daß sich die mittlere Streulänge im Aerogel für Photonen im Wellenintervall (350 nm, 680 nm) mit  $\lambda^{-3,5}$  ändert [Bou 1976].

Bei den Versuchsexemplaren lag also fast reine Rayleigh-Streuung vor. Die Werte der Streulängen liegen zwischen 8 cm (bei  $\lambda = 680$  nm) und 0,8 cm (bei  $\lambda = 350$  nm).

Ähnliche Werte nehmen auch Benot et. al. an, um Simulationsrechnungen an experimentell gewonnene Werte anzupassen [Ben 1978].

Zusätzlich zur Rayleigh-Streuung erfolgt eine Lichtstreuung an den Sprungstellen im Aerogel.

#### VII.3.2. Die Absorption des Lichtes

---

Über die Lichtabsorption im Aerogel ist noch sehr wenig bekannt. Von Bourdinaud et. al. existieren Messungen der Absorptionslängen für Photonen, die aber mit einem großen Fehler behaftet sind. Die Meßwerte ergeben eine  $\lambda^{-2}$ -Abhängigkeit; das Licht wird also ebenfalls bei kurzen Wellenlängen stärker absorbiert [Bou 1976].

Die gemessenen Werte liegen zwischen 50 cm ( $\lambda = 680$  nm) und 10 cm ( $\lambda = 350$  nm), sie sind also um das Zehnfache länger als die Streulängen. Benot et. al. nehmen für die korrekte Simulation ihrer Experimente Werte von mindestens der doppelten Größe an [Ben 1978].

VII.3.3. Der Nachweis des ungestreuten Cerenkovlichtes durch einelichtsammelnde Optik

Cerenkovzähler mit einerlichtsammelnden Optik aus Spiegeln und sich verjüngenden Lichtleitern weisen in der Hauptsache das ungestreute Licht nach. Seine Intensität nimmt, bedingt durch Streuung und Absorption, nicht linear mit der Radiatordicke zu, sondern steigt folgendermaßen an (ebener Radiator und Teilchen in dazu senkrechter Flugrichtung vorausgesetzt):

$$I(\lambda) = i_o(\lambda) \cdot T_c(\lambda) \cdot \cos \theta_c \cdot (1 - \exp(-\frac{x}{T_c(\lambda) \cdot \cos \theta_c})) \quad (1.1)$$

Dabei ist

- $i_o(\lambda)$  : Intensität des pro Weglänge erzeugten Lichtes
- $T_c(\lambda)$  : Transmissionslänge des Aerogels für ungestreutes Cerenkovlicht
- $x$  : Dicke des Radiators

Die Intensität steigt also nur bis zu einem Sättigungswert  $i_o(\lambda) T_c(\lambda) \cos \theta_c$  an. Wegen der im Verhältnis zur Absorption sehr kurzen Streulängen ist die Transmissionslänge ungefähr gleich der Streulänge. Mit den im letzten Abschnitt gegebenen Werten setzt die Sättigung der Intensität bereits nach wenigen Zentimetern ein, was die Zahl der nachweisbaren Photonen erheblich einschränkt.

Neben dem ungestreuten Licht wird auch dasjenige gestreute Licht zum Lichtnachweis verfügbar, das in den Akzeptanzbereich der Optik hindingestreuert wird. Im Experiment mißt man daher eine effektive Transmissionslänge  $T_c$ , die zudem über die Wellenlänge integriert und mit dem Reflexionskoeffizienten der optischen Elemente sowie der Quantenausbeute der Röhre und ihrem Überföhrungsgrad gefaltet ist.

Ein Cerenkovzähler mit fokussierender Optik stellt damit hohe Anforderungen an die Transmission des Aerogels, zugleich ist die effektive Radiatordicke begrenzt durch das frühe Einsetzen der Sättigung.

VII.3.4. Der Nachweis des ungestreuten und gestreuten Cerenkovlichtes in lichtstreuenden Zählern

Im Falle von Aerogel ist wegen der frühen Sättigung des ungestreuten Lichtes auch das gestreute Licht für den Nachweis von Interesse. Wegen der höheren Absorptionslängen würde eine Sättigung des ungestreuten Lichtes erst bei Radiatordicken von einigen Metern erfolgen. Zugleich stellen im Aerogel vorhandene Sprünge dann kein Hindernis für den Lichtnachweis dar.

Der Nachweis des gestreuten Lichtes ist möglich in Zählern, die mit einem diffus reflektierenden Material ausgekleidet sind. Besitzt dieses einen sehr hohen Reflexionskoeffizienten, so kann die Lichtmenge, die in einer gewissen Zeit nach unterschiedlich vielen Reflexionen auf die Photokathodenfläche trifft, sehr hoch sein. Wegen der sehr unterschiedlich langen Lichtwege besitzen diese Zähler eine längere Totzeit als optisch fokussierende Zähler (s. auch VII.6.3.)

Tabelle 7.1 Lichtsammelnde und lichtstreuende Čerenkovzähler

Die Menge an Photonen, die insgesamt auf die Photokathodenfläche trifft, beträgt in einer einfachen Näherung [Ahl 1974] (s. Anhang III):

$$N = N_{Ae} \cdot F \cdot t \frac{1}{1 - (1 - F \cdot t) \cdot R} \quad (7.3)$$

Dabei bedeuten:

- $N_{Ae}$  : Anzahl der Photonen, die den Radiatorblock verlassen
- $F$  : Flächenverhältnis von Photokathodenfläche zur Gesamtfläche des Zählers
- $t$  : Transmission des Röhrenfensters
- $R$  : mittlerer Reflexionskoeffizient der Zählerwand

Die nachgewiesene Photoelektronenzahl steigt demnach nahezu linear mit der Photokathodenfläche an.

Der Reflexionskoeffizient einiger diffus reflektierender Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Abbildung 47 dargestellt.

Die unterschiedlichen Eigenschaften von lichtfokussierenden und lichtstreuenden Zählern sind in Tabelle 7.1 kurz gegenübergestellt.

Zähler mit lichtsammelnder Optik	Zähler mit lichtstreuender Optik
weist in der Hauptsache ungestreutes Licht nach	weist ungestreutes und gestreutes Licht nach
Sättigung der Lichtmenge durch Streuung und Absorption	Sättigung der Lichtmenge durch Absorption
hohe Anforderung an die Transparenz und Sprungfreiheit des Aerogels	keine besonders hohe Anforderung an die Transparenz und Sprungfreiheit des Aerogels
Menge des herzustellenden Aerogels begrenzt durch Transmissionslänge	Große Radiatordicken sinnvoll
Zahl der Lichtröhren abhängig von der Fläche, auf die das Čerenkovlicht fokussiert werden kann	Zahl der Photoelektronen steigt fast linear mit der Röhrenzahl
etwa gleiche Lichtwege kurze Totzeit	sehr unterschiedlich lange Lichtwege lange Totzeit
genaue Konstruktion der optischen Elemente erforderlich	einfacher Bau

#### VII.4. Der Versuchsaufbau

Die MeBreihen im Elektronenstrahl sollten klären, ob das bis dahin hergestellte Aerogel von genügender Transparenz für einen Zähler mit lichtsammelnder Optik ist oder ob sich ein Zähler mit lichtstreuender Wandung besser bewährt.

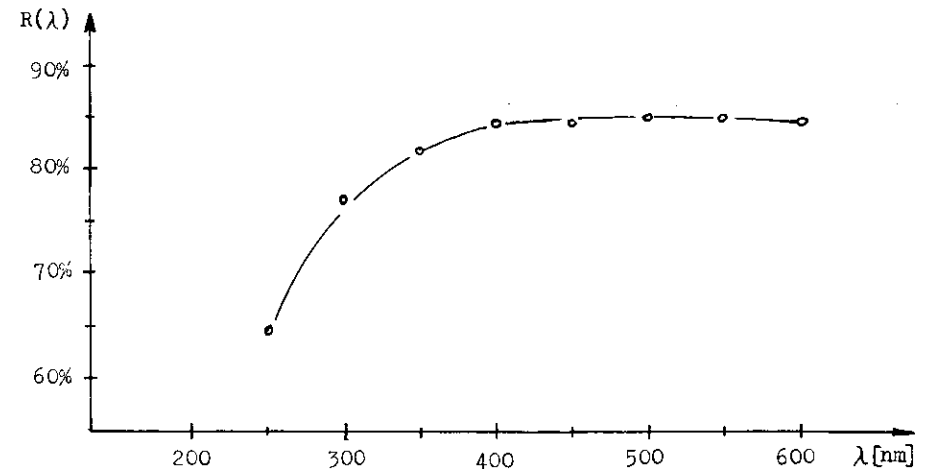


Abb. 48 Typischer Reflexionskoeffizient eines mit Aluminium bedampften Glasspiegels [Bur]



### VII.4.1. Die Beschreibung der Testzähler

Für die Meßreihen wurden drei verschiedene Zähler gebaut. Der erste Zähler (I) diente zur Messung des ungestreuten Cerenkovlichtes (s. Abb. 49).

Die als Radiatoren benutzten zylindrischen Aerogelproben befanden sich in einem Hohlzylinder, der zur Absorption des seitlich aus dem Aerogel gestreuten Lichtes mit schwarzer Pappe ausgekleidet war.

Der Aufbau des Zählers wurde so gewählt, daß alles ungestreute Cerenkovlicht, das den Zylinder verlassen kann, auf die Photokathodenfläche trifft. Für die Lichtsammlung genügte ein planparalleler Spiegel, der aus einer 6 mm starken, auf der Vorderseite unter Vakuum mit Aluminium bedampften Glasplatte bestand. Der typische Reflexionskoeffizient eines derartigen Spiegels ist in Abbildung 48 dargestellt. Vor dem Aerogel in der Luft erzeugtes Cerenkovlicht (s. VII.5.2.) wurde durch einen Stopfen aus schwarzer Pappe abgeblendet, zwischen Aerogel und dem Spiegel erzeugtes Cerenkovlicht wurde in einer eigenen Meßreihe bestimmt. Für Meßreihen mit dem hexagonalen Aerogelstücken wurde der Versuchsaufbau leicht verändert (s. Abb. 49b).

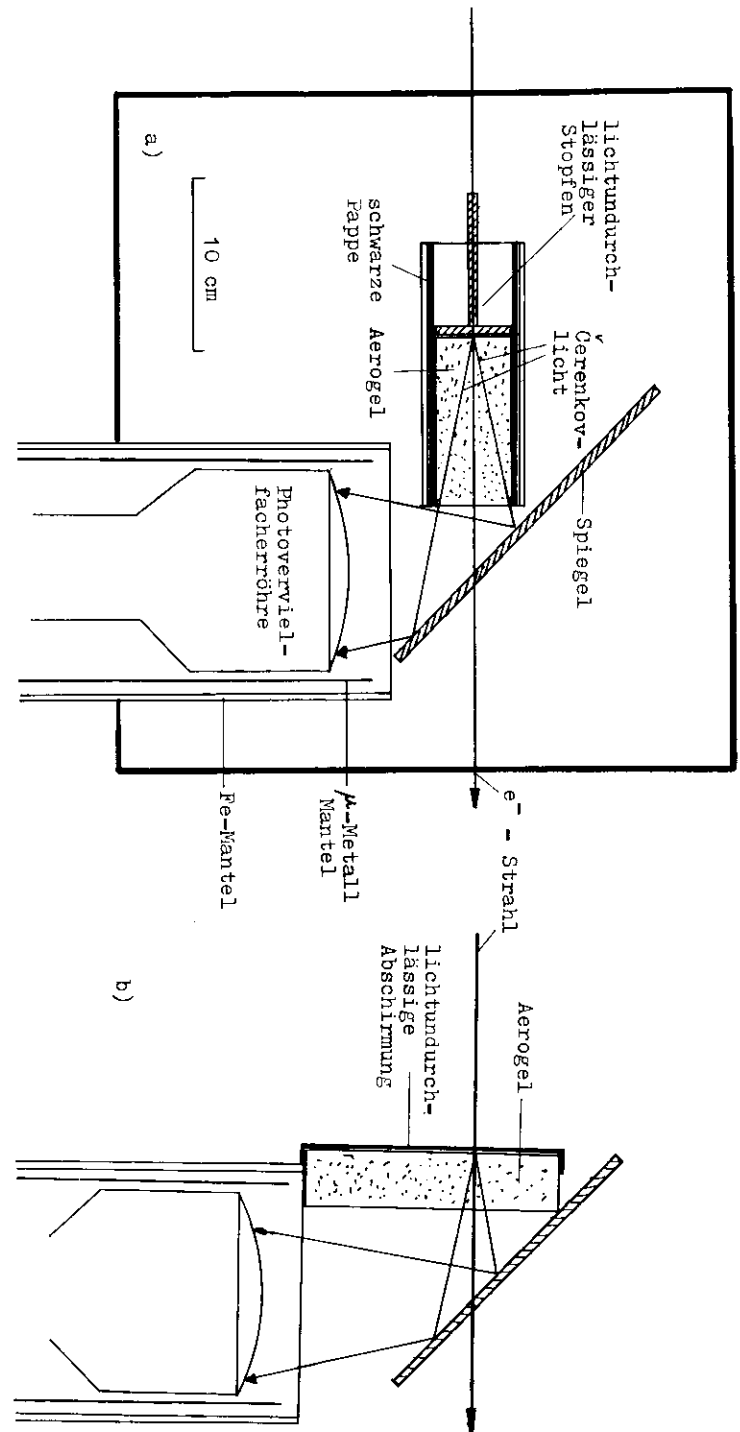
Die beiden anderen Zähler waren mit einer einfachen Lage von Millipore-Papier [Mil] ausgekleidet; dessen Reflexionskoeffizient (zwischen 200 nm und 600 nm noch einmal dargestellt in Abbildung 50) nimmt unterhalb von 350 nm rapide ab. Obwohl gerade in diesem Bereich die Intensität des ungestörten Cerenkovlichtes besonders hoch ist (vgl. Formel (7.3)) und die Halbwertsbreite der Quantenausbeute der Photovervielfacherröhre (s. VII.4.2.) bis 230 nm reicht, stellt dieses für den Lichtnachweis keinen Nachteil dar, da das Cerenkovlicht im Aerogel zu kurzen Wellenlängen hin stärker absorbiert wird (vgl. VII.3.2.).

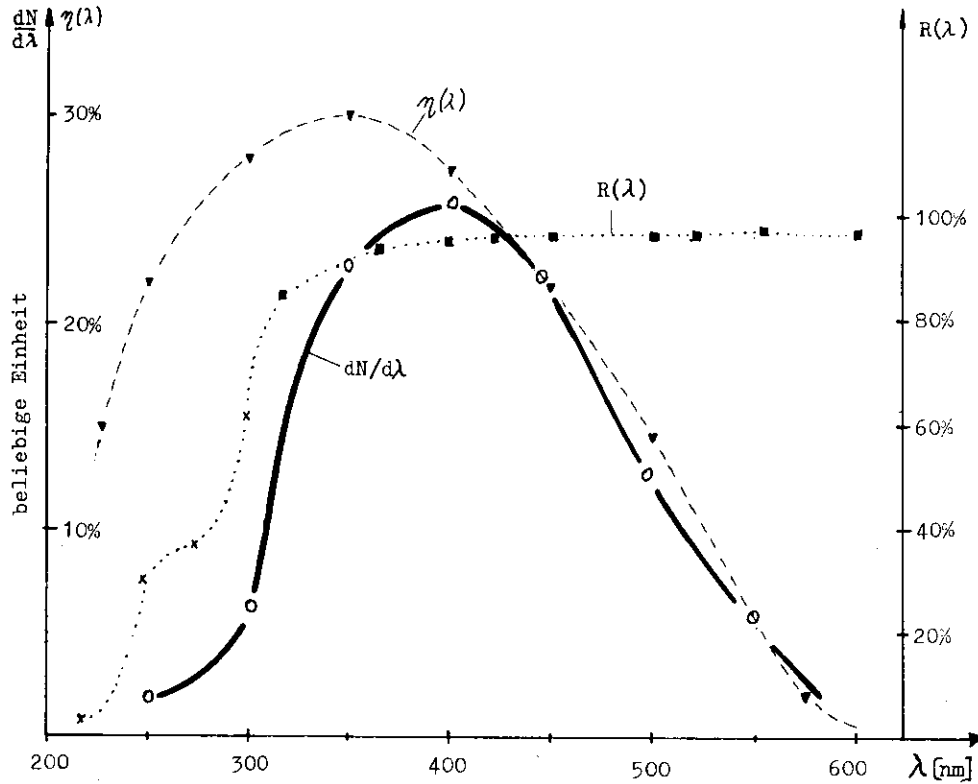
Ein durch Absorption verändertes Cerenkovspektrum ist für einen 5,5 cm dicken, 52 cm breiten und 18 cm hohen Radiator aus Aerogel von Benot et al. per Simulationsprogramm berech-

a) Meßaufbau für zylindrische Aerogelproben  
Das Cerenkovlicht ist für einen Brechungsindex von  $n=1,025$  eingezeichnet.

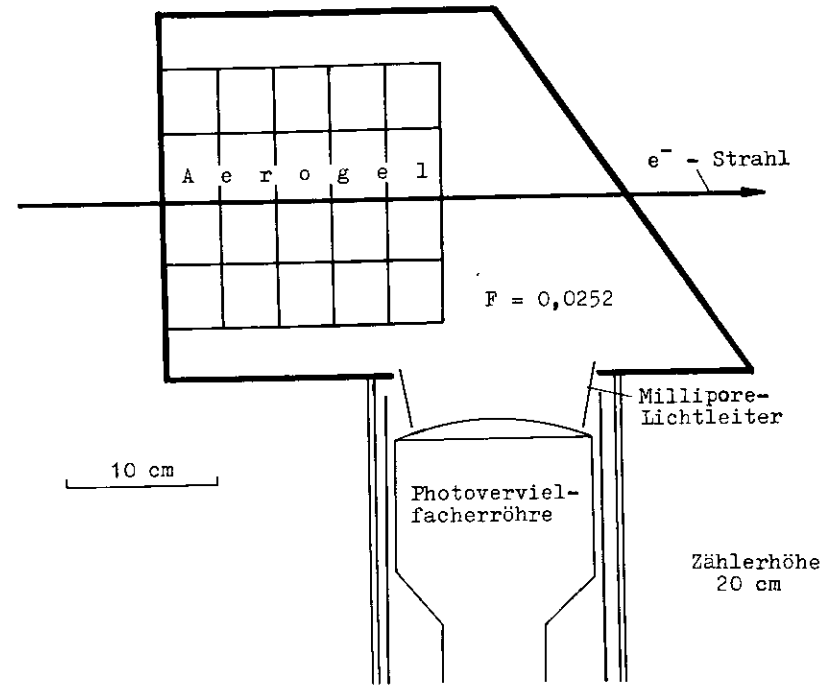
b) Meßaufbau für hexagonale Aerogelproben  
Das Cerenkovlicht ist für einen Brechungsindex von  $n=1,022$  eingezeichnet.

Abb. 49 Zähler I [Tec]

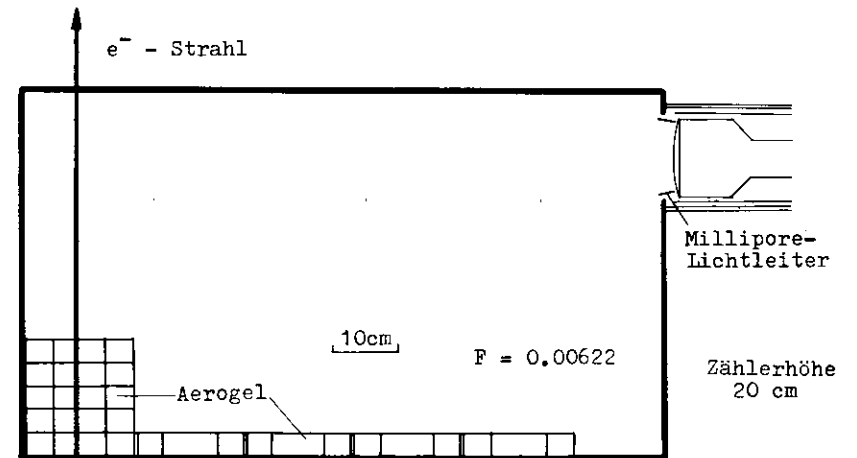




**Abb. 50** Durch Absorption verändertes Čerenkovspektrum  
 Das Spektrum ( $dN/d\lambda$ ) wurde von Benot et.al. durch ein Simulationsprogramm berechnet [Ben 1978].  
 Zugleich abgebildet sind:  
 - der Reflexionskoeffizient einer einfachen Lage von Millipore-Papier  
 $R(\lambda)$  : x ..... x [Sch 1974]  
           ■ ..... ■ [Ben 1978]  
 - die Quantenausbeute der RCA 8854  
 $\eta(\lambda)$  : ▼ --- ▼ [RCA 1971]



**Abb. 51** Der lichtstreuende Zähler II  
 Abgebildet ist eine Radiatordicke von 18cm



**Abb. 52** Der lichtstreuende Zähler III  
 Die nicht im Strahl befindlichen Aerogelblöcke deckten einen Teil der Millipore-Wand ab, um die Situation einer großen Radiatorfläche zu simulieren.

net worden [Ben 1978] (s. Abb. 50). Das an experimentelle Werte angepaßte Spektrum weist ein Maximum bei 400 nm auf.

Während der kleinere der beiden Zähler (Zähler II) zur Untersuchung diente, ob der Bau eines größeren Zählers mit Millipore-Papier-Auskleidung überhaupt sinnvoll ist, kam der größere Zähler (Zähler III) in seinen Ausmaßen und dem Flächenanteil seiner Photokathode am Gesamtzähler den Dimensionen eines Aerogel-Cerenkovzählers im TASSO-Detektor nahe (s. Abb. 51 und Abb. 52) [TAS 1978].

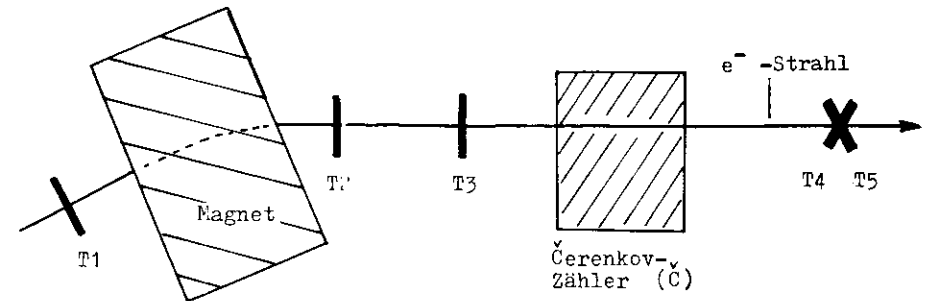


Abb. 53 Versuchsaufbau im Teststrahl 22

#### VII.4.2. Die Photovervielfacherröhre

In allen Experimenten wurde als Photovervielfacher die RCA 8854-Quantacon-Röhre verwandt. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß sie einzelne, an der Photokathode ausgelöste Photoelektronen mit hoher Wahrscheinlichkeit nachweisen kann. Die Halbwertsbreite der Quantenausbeute ihrer Photokathode reicht von  $\lambda = 230$  nm bis  $\lambda = 500$  nm, das Maximum mit 30 % liegt bei  $\lambda = 350$  nm [RCA 1971] (s. Abb. 50).

Die Eigenschaften dieser Röhre sowie des verwendeten Spannungsteilers wurden bereits detailliert beschrieben [Roe 1976].

#### VII.4.3. Der Aufbau des Teststrahls

Die Messungen wurden am Teststrahl 22 des DESY durchgeführt, welcher für die Experimente Elektronen mit einem Impuls von 4 GeV/c lieferte. Sein Aufbau ist in Abbildung 53 dargestellt. Der Strahl wurde durch die Szintillationszähler  $T_1$  bis  $T_5$  definiert. Der hinter dem Zähler liegende Zweifingerzähler  $T_4 \cdot T_5$  legte das für die Experimente benötigte feine

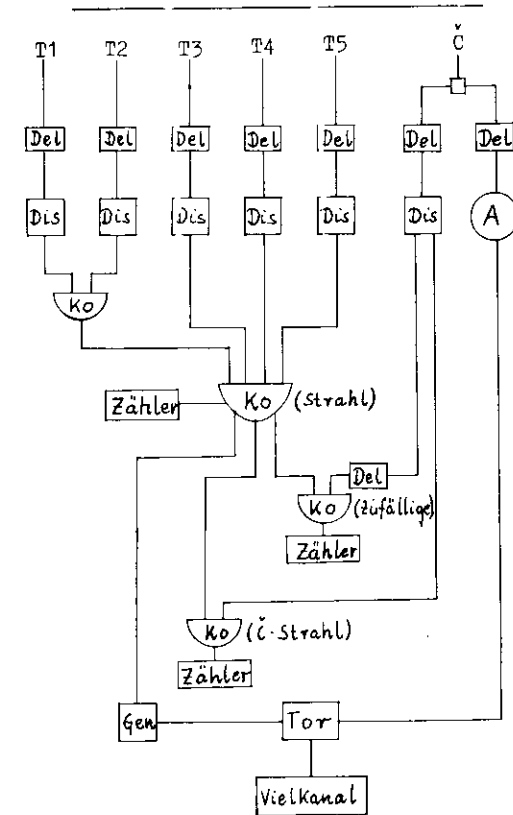


Abb. 54 Blocksaltbild der Elektronik

- |                           |  |
|---------------------------|--|
| □ : passiver Verteiler    | Ko : Koinzidenz                            |
| Del : Laufzeitverzögerung | Gen : Tor-Generator                        |
| Dis : Diskriminator       | Tor : lineares Tor                         |
| A : Signalabschwächer     | Vielkanal : Impulshöhenvielkanalanalysator |

Strahlprofil auf  $1,5 \cdot 1,5 \text{ cm}^2$  fest. Die Zähler wurden mit einem LASER-Strahl justiert.

VII.4.4. Die Koinzidenz- und Impulshöhenelektronik

Das Blockschaltbild der elektronischen Schaltung ist in Abbildung 54 gegeben.

Die Signale der den Strahl definierenden Szintillatoren wurden in Diskriminatoren in Normimpulse umgewandelt und zu einer Koinzidenz  $((T_1 \cdot T_2) \cdot T_3 \cdot T_4 \cdot T_5)$  (= (Strahl)) zusammengefaßt. Ein Ausgangssignal dieser Koinzidenz steuert einen Tor-Generator an, der ein 170 ns langes Startsignal für eine lineare Torschaltung vor dem Eingang eines Impulshöhenvielkanalanalysators liefert. Ein anderes Ausgangssignal dieser Koinzidenzstufe wird mit dem Signal des Čerenkovzählers (= Č) in Koinzidenz (= (Č·Strahl)) gesetzt, welches zuvor geteilt und in einen Normimpuls umgewandelt worden war. Die andere Hälfte dieses Signals steuert den Eingang des Vielkanalanalysators an.

Mit dieser Meßanordnung kann zugleich der Meßwirkungsgrad

$$\epsilon = \frac{\text{Impulszahl } (\check{C} \cdot \text{Strahl})}{\text{Impulszahl (Strahl)}}$$

sowie das Impulshöhenspektrum der Anodensignale des Čerenkovzählers gemessen werden.

VII.5. Die Methode der Auswertung

VII.5.1. Die Bestimmung der Photoelektronenzahl

Die Photoelektronenzahl läßt sich mit der in VII.4.4. beschriebenen Meßanordnung auf zweierlei Weise bestimmen.

Zwischen dem Meßwirkungsgrad  $\epsilon$  und der mittleren Photoelektronenzahl  $\bar{N}_e$  besteht folgender Zusammenhang (s. VII.2., Gleichung (7.5)):

$$\bar{N}_e = \ln \frac{1}{1 - \epsilon}$$

(bei niedriger Schwelle der Elektronik)

Die zweite Methode besteht in der Analyse des aufgenommenen Impulshöhenspektrums. Dieses wird an eine Poissonverteilung mit dem Parameter  $\bar{N}_e$  angepaßt (s. Abb. 55). Der Vergleich der Resultate beider Methoden ergab in allen Fällen eine gute Übereinstimmung [Fre, p.4]. Die im folgenden angegebenen Werte sind aus der Messung von  $\epsilon$  gewonnen.

VII.5.2. Die Meßkorrekturen

Zu berücksichtigende Fehler bei der Bestimmung der Photoelektronenzahl  $\bar{N}_e$  sind der statistische Fehler von  $\epsilon$ , das Zählen zufälliger Koinzidenzen sowie die gleichzeitige Messung des hinter dem Aerogel in der Luft erzeugten Čerenkovlichtes.

Der mittlere quadratische Fehler von  $\epsilon$  ist gegeben als:

$$G_\epsilon = \sqrt{\frac{\epsilon (1 - \epsilon)}{\text{Impulszahl (Strahl)}}} \tag{7.9}$$

Für  $\epsilon \rightarrow 1$  nimmt  $G_\epsilon$  zwar ab, aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit nimmt der Fehler der Photoelektronenzahl aber stark zu. Deshalb wurde bei den Photoelektronenzahlen oberhalb von 5 das Eingangsfenster der Röhre mit einem Schirm ("Abschwächer") verdeckt, der einen Teil der Photokathodenfläche definiert abschattete, um den Meßwirkungsgrad zu erniedrigen. Der statistische Fehler von  $\bar{N}_e$  konnte auf diese Weise immer unterhalb von 1,5 % gehalten werden.

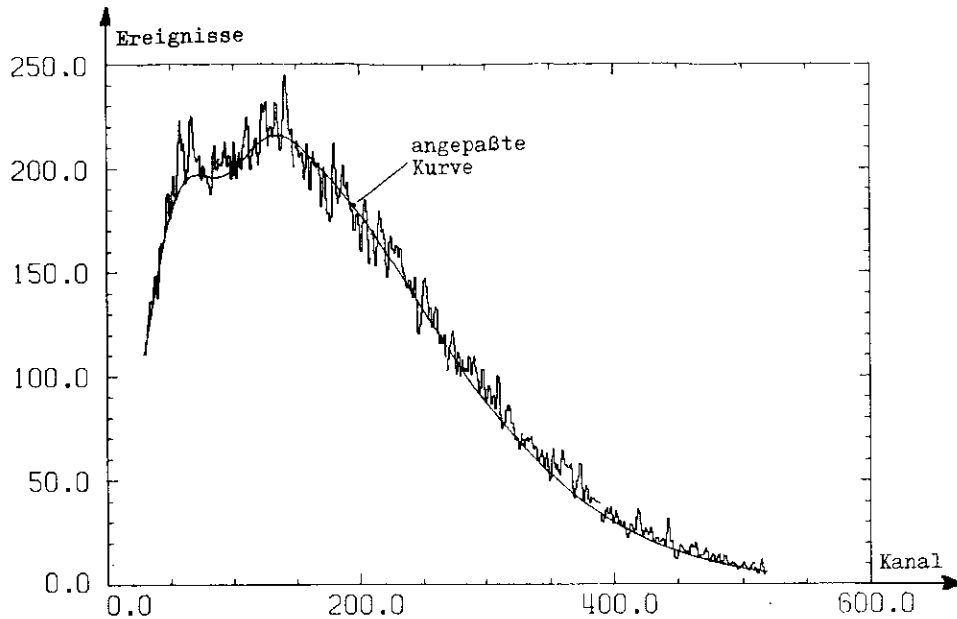


Abb. 55 Beispiel eines Impulshöhenspektrums

Die Anpassung einer Poisson-Verteilung an das Spektrum  $[Fre, pM]$  ergab eine mittlere Photoelektronenzahl von  $\bar{N}_e = 2,98$ .

Für  $\epsilon$  erhielt man in dieser Versuchsreihe einen Wert von  $94,5 \pm 0,1\%$ , was gemäß Formel (7.5) einer mittleren Photoelektronenzahl von  $\bar{N}_e = 2,90 \pm 0,02$  entspricht.

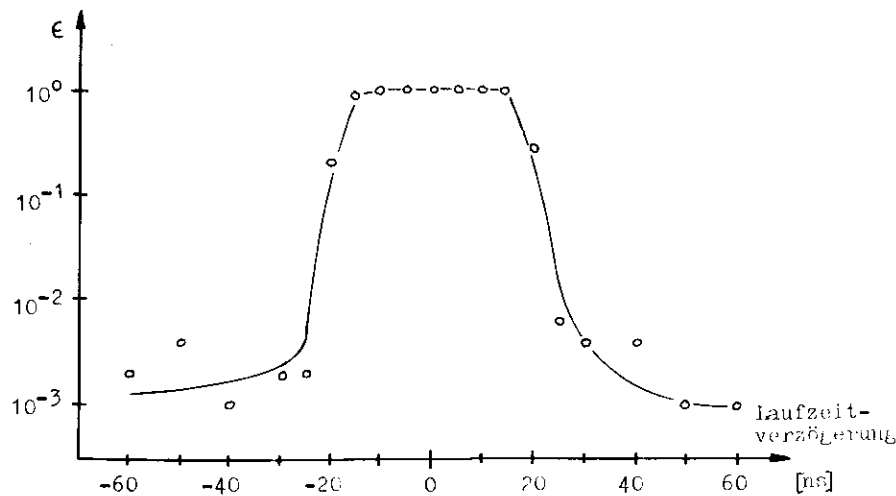


Abb. 56 Die Koinzidenzkurve  
( aufgenommen mit einem Szintillator in Zähler I )

Die zufälligen Koinzidenzen werden durch die Zählung der Strahlkoinzidenzen mit einem um 60 ns verzögerten Signal des Čerenkovzählers ermittelt (s. Abb. 54), welches damit weit genug außerhalb des Bereiches der Koinzidenz ( $\check{C}$ -Strahl) lag (s. Abb. 56). Die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen betrug in den Messungen weniger als 0,5 % und wurde vor der Berechnung des Meßwirkungsgrades sowohl von der Anzahl der Koinzidenzen ( $\check{C}$ -Strahl) als auch der des Strahlsignals subtrahiert.

Mit 4 GeV/c lag der Impuls der Elektronen weit über ihrem Schwellenimpuls in Luft von rund 22 MeV/c. Das hinter dem Aerogel in Luft erzeugte Čerenkovlicht wird bei allen Messungen mit nachgewiesen und muß von den Meßergebnissen abgezogen werden.

Im Zähler I konnte mit Hilfe des beweglichen Pappstopfens im Hohlzylinder des LuftČerenkovlicht bei entferntem Radiator bestimmt werden. Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden, die nahezu durch den Nullpunkt geht (s. Abb. 57). Eine in Luft stattfindende Absorption des Lichtes macht sich im Meßbereich also nicht bemerkbar. Die Anpassung der Meßwerte an eine Gerade ergibt einen Wert von 5,8 Photoelektronen/m für Luft. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem theoretisch errechneten überein, der sich aus dem Faltintegral von Čerenkovspektrum ( $dN/d\lambda$ ), Reflexionskoeffizienten des Spiegels ( $R(\lambda)$ ) (s. Abb. 49), der Quantenausbeute der Röhre ( $\eta(\lambda)$ ) sowie des globalen Überführungsgrades  $F_g$  der Röhre errechnet.  $F_g$  beschreibt dabei die zwischen Photokathode und Anode auftretenden Verluste. Für die RCA 8854 ergab eine Abschätzung [Roe 1976]:

$$F_g = 0,45 \pm 0,08$$

Damit erhält man nach graphischer Integration:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dN/d\lambda \cdot R(\lambda) \cdot \eta(\lambda) \cdot F_g \cdot d\lambda = 6/m$$

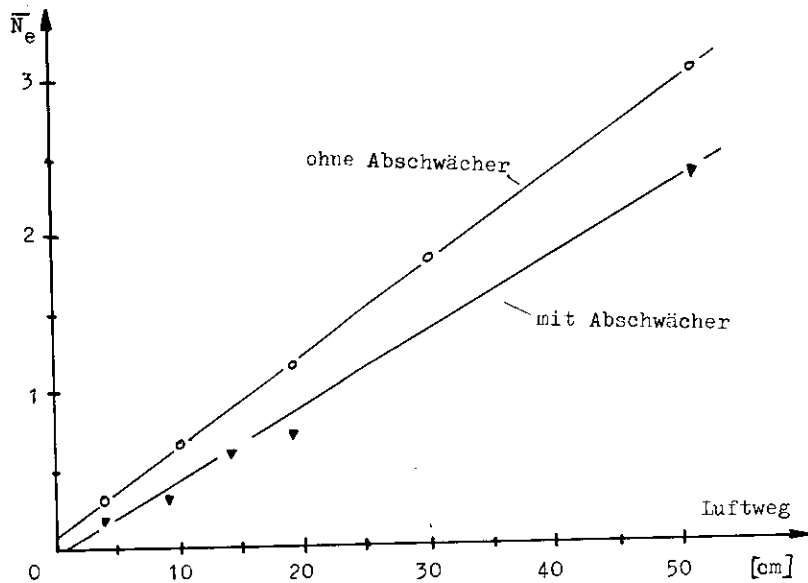


Abb. 57 Korrekturgeraden für LuftČerenkovlicht

Im Zähler I wird somit das gesamte LuftČerenkovlicht nachgewiesen.

Da die Abschwächer für LuftČerenkovlicht weniger durchlässig waren als für AerogelČerenkovlicht, wurden die Luftwerte für sie getrennt gemessen (s. Abb. 57).

Für die mit Millipore-Papier ausgekleideten Zähler ist der Luftwert des Čerenkovlichtes an den einzelnen Messungen nicht genau zu bestimmen, da zu der Luftmessung das Aerogel aus dem Elektronenstrahl herausgenommen werden muß, was zu einer Änderung des Reflexionskoeffizienten des Zählers führt (s. VII.6.4.). Der Luftwert wurde somit nur für die ganze Länge des Zählers bestimmt. Von diesem Meßpunkt wurde die Korrekturgerade durch den Nullpunkt gelegt.

Die Korrekturwerte stellen eine obere Grenze dar, da mit zunehmender Radiatordicke der Reflexionskoeffizient des Zählers erniedrigt wird (s. VII.6.4.). Eine zusätzliche Korrektur gemäß Formel (7.8) wurde nicht vorgenommen, da die Messungen eher eine pessimistische Abschätzung ergeben sollten.

## VII.6. Die Ergebnisse der Testmessungen

### VII.6.1. Zähler I

In den Meßreihen wurden drei zylindrische Proben getestet, die mit einer unterschiedlichen Konzentration an Katalysator hergestellt worden waren. Die in Tabelle 7.2 mit III bezeichnete Probe entsprach in ihrem chemischen Ansatz genau den hexagonalen Stücken der laufenden Serienproduktion, während die Proben I und II höhere Katalysatorkonzentrationen aufwiesen.

Für die Versuche erwies es sich als günstig, daß alle Proben durch einen senkrecht zur Zylinderachse laufenden glatten Sprung in zwei ungleich dicke Stücke unterteilt waren. Daher konnte man an einer Probe Messungen mit drei verschiedenen Radiatordicken vornehmen und daraus ihre Transmissions-

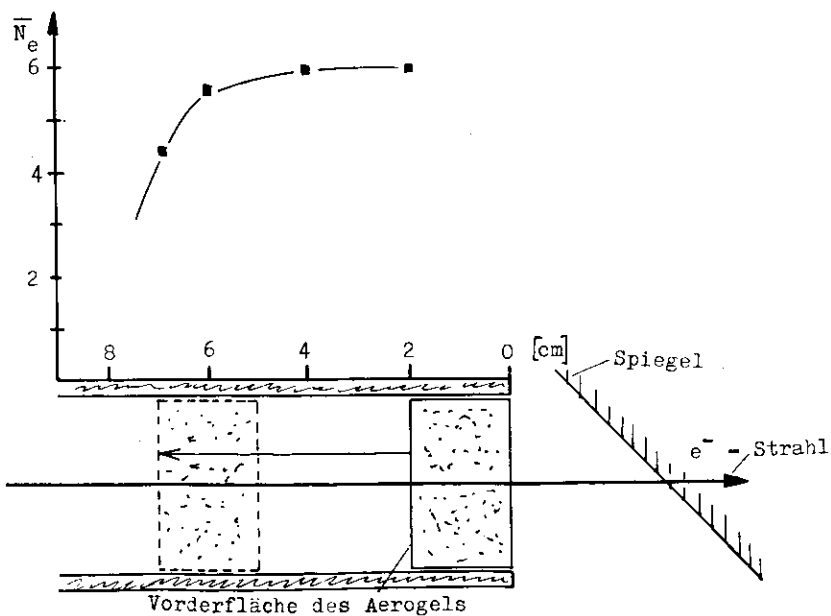
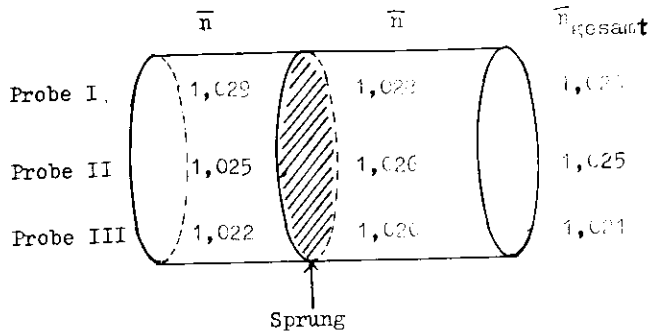


Abb. 58 Bestimmung der Akzeptanz von Zähler I in Strahlrichtung

Tabelle 7.2 Eigenschaften der zylindrischen Aerogelproben



Parameter : Mischverhältnis S : A : W = 2 : 5 : 1  
 Alkohol            Methanol  
 Katalysator        Wacker Silan HMN [HMN]  
 t<sub>gel</sub>                10 min bis 60 min

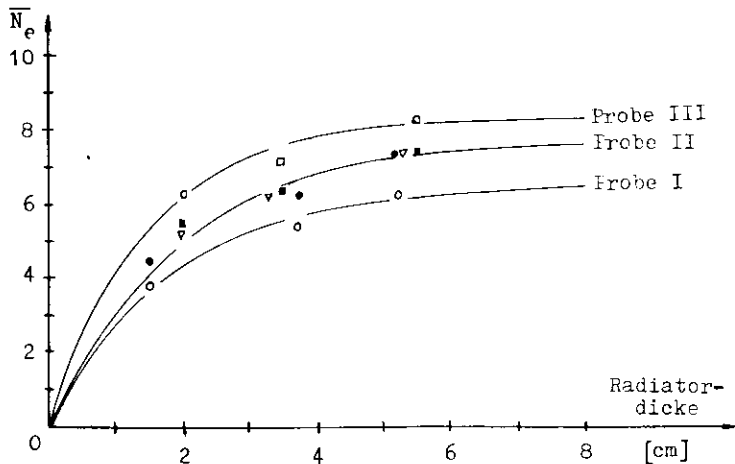


Abb. 59 Photoelektronen in Abhängigkeit von der Radiatordicke (Zähler I)

Die an die Originaldaten  
 Die an die Meßdaten angepaßten Kurven sind durchgezogen eingezeichnet. Die ausgefüllten Punkte sind die von Probe I und Probe III auf  $n = 1,025$  umgerechneten Werte; diese liegen annähernd auf der an die Meßpunkte der Probe II angepaßten Kurve.

längen bestimmen. Die gemessenen Photoelektronenzahlen wurden dazu an die Funktion

$$\bar{N}_e = n_0 \cdot T_c \cdot \cos \theta_c \cdot \left( 1 - \exp \left( - \frac{x}{\cos \theta_c \cdot T_c} \right) \right) \quad (7.10)$$

angepaßt (s. VII.3.3., Gleichung (7.7)).

Dabei bedeutet  $n_0$  die Anzahl der Photoelektronen, die bei einem optisch völlig transparenten Stück pro Weglänge nachgewiesen werden und  $n_0 \cdot T_c \cdot \cos \theta_c$  die maximal nachweisbare Anzahl an Photoelektronen.

Die Akzeptanz des Zählers in Strahlrichtung wurde experimentell mit einer 20 mm dicken Probe nachgeprüft, die verschieden tief in den Hohlzylinder zurückgeschoben wurde. Die in Abbildung 53 dargestellten Meßwerte zeigen, daß bei 7 cm Abstand der Aerogelvorderfläche vom Zylinderenausgang die Akzeptanz des Zählers abnimmt. Mit einer maximalen Dicke von 5,5 cm erreichten die getesteten Proben diesen Bereich jedoch nicht.

Die ermittelten Photoelektronen für die verschiedenen Radiatordicken der Proben sind in Abbildung 59 dargestellt. Die Anpassung der Meßwerte an die in Gleichung (7.9) gegebene Funktion mit den Parametern  $n_0$  und  $T_c$  ergab die in Tabelle 7.3 gegebenen Werte.

Tabelle 7.3 Transmissionslängen  $T_c$  der Aerogelproben

	$T_c$ [cm]	$n \cdot T_c \cdot \cos \theta_c$
Probe I ( $n = 1,028$ )	$1,47 \pm 0,03$	$8,23 \pm 0,06$
Probe II ( $n = 1,025$ )	$1,96 \pm 0,08$	$7,70 \pm 0,12$
Probe III ( $n = 1,021$ )	$1,81 \pm 0,06$	$6,41 \pm 0,06$

Die Transmissionlängen liegen alle etwa in der gleichen Größenordnung; die Stücke besitzen also die gleiche Qualität. Zur Verdeutlichung sind alle Werte über die  $\sin^2 \theta_c$ -Abhängigkeit (s. Formel (7.4)) auf einen Brechungsindex von  $n = 1,025$  umgerechnet worden (schwarze Punkte in Abbildung 59). Dadurch liegen alle Werte etwa auf der für Probe II angepaßten Kurve. Die unterschiedliche Lichtausbeute ist also allein durch die verschiedenen Brechungsindizes verursacht.

Die Sättigung der Photoelektronen wird bereits nach 5 cm erreicht. Es stellt sich die Frage, ob mit Aerogel dieser Qualität im TASSO-Detektor ein Čerenkovzähler mit fokussierender Optik und genügend großer Nachweiswahrscheinlichkeit zu bauen ist.

Zur Abschätzung werde angenommen, daß die Lichtsammlung des Zählers I für AerogelČerenkovlicht gleich der für LuftČerenkovlicht ist. Bedingt durch das Reflexionsvermögen des Spiegels beträgt diese 81 % (vgl. VII.5.2.).

Für die AerogelČerenkovzähler des TASSO-Detektors bereitet die Konstruktion einerlichtsammelnden Optik große Schwierigkeiten, da ihre Dimensionen sehr groß sind, andererseits der Raum für die optischen Elemente und die Photovervielfacherröhren recht begrenzt ist. Zudem besitzen die einfallenden Teilchen aufgrund der vorherigen Ablenkung im Solenoid-Magneten eine unterschiedliche Flugrichtung. Ein geplantes optisches System, das mit Monte-Carlo-Rechnungen optimiert wurde, besitzt sehr unterschiedliche Lichtsammungseigenschaften, die stark vom Eintrittsort und der Flugrichtung der Teilchen im Zähler abhängen; im Mittel erhält man eine Lichtsammung von etwa 45 % [Zob, p.11].

Mit den im Zähler I gewonnenen Meßwerten und einem für den TASSO-Detektor vorgesehenen Brechungsindex von  $n = 1,02$  ergäbe sich für ein Teilchen der Geschwindigkeit  $\beta = 1$  eine Zahl von 3,6 Photoelektronen, was einer Nachweiswahrscheinlichkeit von immerhin rund 97 % entspricht.

Die hexagonalen Proben gleichen chemischen Ansatzes wie Probe III wiesen jedoch die in VI.3.1. beschriebenen Sprünge auf, die eine zusätzliche Lichtstreuung bewirken. Der Test einer dieser Proben ( $n = 1,022$ ) erbrachte bei gleicher Radiatorlänge rund 10 % weniger Photoelektronen als bei Probe III, obwohl das gestreute Licht im Meßaufbau nicht abgeschattet war (s. Abb. 49b). Eine Rechnung, die auf der Qualität der Probe III basiert, wäre für diese hexagonalen Stücke zu optimistisch.

Interessant ist an dieser Stelle die Frage, wie die Proben I bis III in das Transparenzklassenschema einzuordnen sind. Die Proben II und III sind der Transparenzklasse 7, die Probe I jedoch eindeutig einer höheren Transparenzklasse (8) zuzuordnen. Ein Vergleich mit den Transmissionlängen dieser Stücke zeigt, daß das Transparenzklassenschema in diesem Falle nicht unbedingt Aussagen über das Verhältnis der Transmissionlängen der Stücke untereinander gibt. Eine Bestätigung erfährt dieses Schema jedoch bei einem Vergleich der Probe II mit einer Probe gleichen Brechungsindex, der eine Transparenzklasse 5 zugeordnet worden war. Bei ihr wurden bei einer Radiatorlänge von 5 cm 4,7 Photoelektronen gemessen, während sich für Probe II aus der Anpassungskurve 7,2 Photoelektronen ergeben.

#### VII.6.2. Zähler II

---

Die im letzten Abschnitt dargestellten Ergebnisse zeigen, daß mit dem dortigen Aufbau durch die Streuung des Čerenkovlichtes im Aerogel die maximale Zahl an nachweisbaren Photonen stark beschnitten wurde. Ihre Sättigung trat schon bei 5 cm Radiatordicke ein.

In den diffus reflektierenden Zählern sollte daher untersucht werden, ob einerseits unter Ausnutzung des Streulichtes und andererseits durch genügende Steigerung der Radiator-



dicke diese Zahl übertroffen werden könnte.

Zur prinzipiellen Klärung dieser Frage wurde in dem kleinen Zähler II die Zunahme der gemessenen Photoelektronen mit der Radiatordicke gemessen. Die als Radiator verwandten hexagonalen Proben stammten alle aus der laufenden Serienproduktion und besaßen die in VII.3.1. beschriebenen Sprünge. Ihr mittlerer Brechungsindex lag zwischen  $n = 1,022$  und  $n = 1,027$ . Vergleichsmessungen im Zähler I ergaben, daß diese die gleiche Qualität besaßen wie diejenigen, die in der in Kapitel VI beschriebenen Testserie hergestellt worden waren.

Die Meßergebnisse in diesem Zähler sind in Abbildung 60 dargestellt. Bei kleinen Radiatordicken werden aufgrund der kleinen lichtempfindlichen Fläche weniger Photoelektronen nachgewiesen als bei der Optik des Zählers I. Mit zunehmender Radiatorlänge macht sich jedoch die große Anzahl der nachgewiesenen gestreuten Photonen bemerkbar. Bei 13 cm Radiatordicke wurden mehr als 12 Photoelektronen gemessen, ohne daß eine Sättigung abzusehen ist.

Dieses Ergebnis motivierte den Test eines Zählers mit sehr viel größerer Innenfläche und geringerem Anteil der Photokathodenfläche, der den im TASSO-Detektor gegebenen Dimensionen näher kommt.

### VII.6.3. Zähler III

Das sehr gute Ergebnis im Zähler II kommt durch den hohen Anteil der Photokathodenfläche an der Gesamtfläche dieses Zählers zustande. Für die im TASSO-Detektor geplanten Cerenkovzähler ist dieser jedoch kleiner. Das derzeitige Modell eines dieser Zähler hat eine lichtempfindliche Fläche von 1,9 % [Zob, pM], [TAS 1973].

Um genauere Aussagen über die Nachweiswahrscheinlichkeit solcher Zähler machen zu können, wurde eine dem Zähler II analoge Testserie im Zähler III durchgeführt. Mit rund

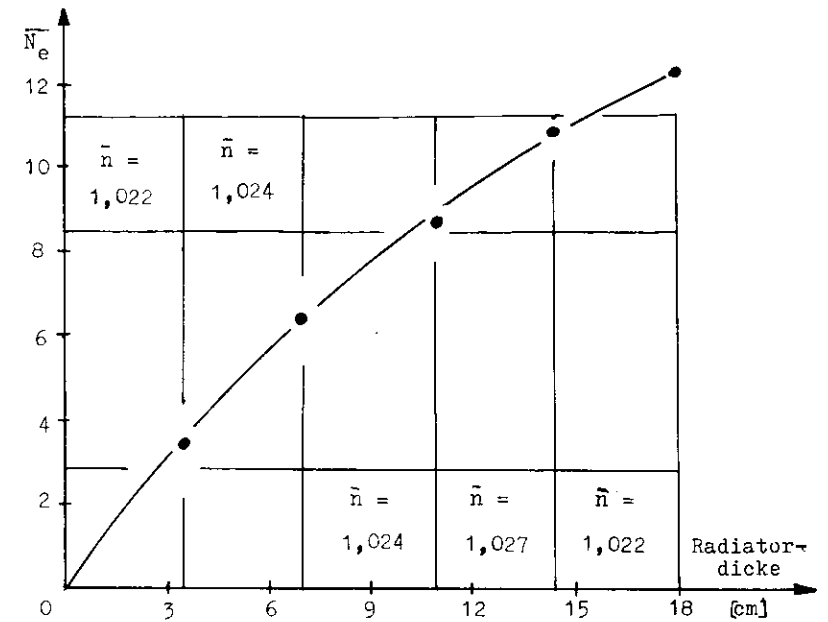


Abb. 60 Photoelektronen in Abhängigkeit von der Radiatordicke ( Zähler II )

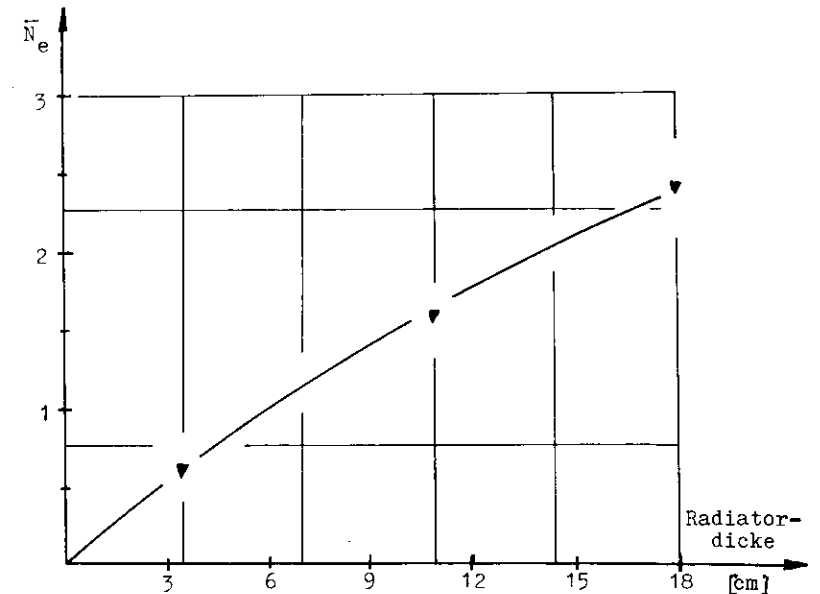


Abb. 61 Photoelektronen in Abhängigkeit von der Radiatordicke ( Zähler III )

Bei dieser Meßreihe waren rund 30% der Innenfläche des Zählers mit Aerogel bedeckt.

17.000 cm<sup>2</sup> ist seine Innenfläche etwa halb so groß wie die der für den TASSO-Detektor vorgesehenen Zähler [TAS 1978]; der Anteil der lichtempfindlichen Fläche beträgt  $F = 0,62 \%$ .

Da bei den Zählern des TASSO-Detektors ein Teil der Wand (7,5 % [Zob, p.4]) vom Radiatorblock eingenommen wird, wurde im Zähler III ein Teil der Innenwand mit Aerogel bedeckt (s. Abb. 52). Dieses besaß eine Dicke von 3,5 cm. Wie im Abschnitt VII.6.4. quantitativ gezeigt wird, führt dieses zu einer Verringerung des mittleren Reflexionskoeffizienten der Zählerwand und damit zugleich der nachgewiesenen Photoelektronen.

Bei der Untersuchung der Anodensignale der Röhre wurde zwischen Impulsen, die von gleichen, den Čerenkovzähler durchquerenden Teilchen ausgelöst wurden, Zeitunterschiede bis zu 30 ns beobachtet. Ein Teil der Čerenkovphotonen legt also bis zu 10 m im Zähler zurück, bevor er nachgewiesen wird.

Um auch diese späten Impulse noch zu akzeptieren, wurde die zeitliche Auflösung der Koinzidenz sowie des linearen Tores vor dem Impulshöhenvielkanalanalysator entsprechend vergrößert.

Die in Abhängigkeit von der Radiatordicke gemessenen Photoelektronen zeigen denselben Verlauf wie die Versuchsreihe im Zähler II (s. Abb. 61). Die bei 18 cm Radiatordicke gemessene Zahl an Photoelektronen beträgt 2,39, wenn 30 % und 2,83, wenn 11,5 % der Innenfläche mit Aerogel ausgelegt sind.

Letzteren Wert kann man für eine Abschätzung auf die Zähler im TASSO-Detektor heranziehen. Nach Umrechnen gemäß Formel (7.8) erhält man für diese eine Zahl von 8,5 Photoelektronen. Dieses entspräche einer Nachweiswahrscheinlichkeit von 99,9 %.

Dieser Wert ist jedoch eine sehr optimistische Schätzung. Tatsächlich spielt auch die Geometrie des Zählers eine Rolle für den Lichtnachweis, da sie die mittlere Zahl der

Reflexionen, die die Photonen erleiden, beeinflusst. Die Geometrie der Zähler im TASSO-Detektor ist in dieser Hinsicht ungünstiger als in dem quaderförmigen Zähler III [Zob, p.4].

#### VII.6.4. Der Reflexionskoeffizient einer Aerogelschicht

---

Wie Formel (7.8) zeigt, hängt die Zahl der nachgewiesenen Photoelektronen in einem lichtstreuenden Zähler vom Reflexionskoeffizienten seiner Innenwandung ab. Dieser setzt sich aus dem Reflexionskoeffizienten des diffus reflektierenden Materials sowie der Aerogelschicht zusammen. Der mittlere Reflexionskoeffizient berechnet sich nach Mittelung über die von beiden Materialien eingenommenen Flächenanteile:

$$R = R_D - (R_D - R_{Ae}) \frac{A_{Ae}}{A_{Zähler}} \quad (7.11)$$

Dabei sind:

- $R_D$  : Reflexionskoeffizient des diffus reflektierenden Materials
- $R_{Ae}$  : Reflexionskoeffizient der Aerogelschicht
- $A_{Ae}$  : Fläche des Aerogels
- $A_{Zähler}$  : Gesamte Innenfläche des Zählers

Um die Nachweiswahrscheinlichkeit eines solchen Zählers vorherberechnen zu können, muß der Reflexionskoeffizient der Aerogelschicht bekannt sein. Dieser wurde für die 3,5 cm dicke Aerogelschicht im Zähler III dadurch bestimmt, daß man bei konstanter Radiatordicke die Fläche des Aerogels veränderte. Die erhaltenen Photoelektronen wurden in Abhängigkeit von  $A_{Ae}/A_{Zähler}$  an eine durch Formel (7.8) gegebene Kurve mit den Parametern  $N_{Ae}$  und  $R_{Ae}$  angepaßt. Bei dem daraus erhaltenen Ergebnis handelt es sich um einen über

Tabelle 7.4 Anpassungswerte für  $R_{Ae}$  als Funktion von  $R_{Mp}$

$R_{Mp}$	$R_{Ae}$
85%	69,0% ± 1,4%
90%	78,8% ± 1,0%
94%	86,6% ± 0,5%
95%	88,7% ± 0,4%

Tabelle 7.5 Rückrechnung von Zähler III auf Zähler II

Aus Formel (7.8) und (7.11) folgt:

$$N_e = N_{Ae} \cdot F \cdot t \cdot \frac{1}{1 - (1 - F \cdot t) \cdot \left[ R_{Mp} - (R_{Mp} - R_{Ae}) \frac{A_{Ae}}{A_{Zähler}} \right]}$$

Versuch	Rückgerechnete Photoelektronen	Im Zähler II gemessene Photoelektronen	Prozentuale Differenz
Luftmessung (100cm)	1,17	1,93	- 40%
Aerogel (3,5cm)	2,49	3,56	- 30%

Verhältnis der Luftwerte

$$\frac{N_{e \text{ Luft (Zähler II)}}}{N_{e \text{ Luft (Zähler III)}}} = 1,65$$

	Rückgerechnete Photoelektronen · 1,65	Im Zähler II gemessene Photoelektronen	Prozentuale Differenz
Aerogel (3,5cm)	4,12	3,56	15%

die Wellenlänge gemittelten Wert.

Der mittlere Reflexionskoeffizient des Millipore-Papiers wurde aus einer Faltung des in Abbildung 50 dargestellten Čerenkovspektrums mit dem Reflexionskoeffizienten des Millipore-Papiers und der Quantenausbeute der RCA-8854 errechnet. Die graphische Integration ergab:

$$R_{Mp} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dN/d\lambda \cdot \eta(\lambda) R_{Mp}(\lambda) d\lambda}{\int_{-\infty}^{+\infty} dN/d\lambda \cdot \eta(\lambda) d\lambda} = 95 \%$$

Dieser Wert ist mit einer prinzipiellen Unsicherheit behaftet, da das genaue Čerenkovspektrum nicht bekannt ist.

In der Meßreihe wurde für drei verschiedene Flächenbedeckungen von Aerogel die Photoelektronenzahl ermittelt. Die Anpassungsrechnung an die in Abbildung 62 dargestellten Meßwerte ergab für  $R_{Ae}$  einen Wert von

$$R_{Ae} = 88,7 \% \pm 0,40 \% \quad (\text{für } 3,5 \text{ cm starkes Aerogel})$$

Angegeben ist der Fehler der Anpassungsrechnung. Tatsächlich ist der Wert für  $R_{Ae}$  sehr stark von dem eingegebenen Wert von  $R_{Mp}$  abhängig, der mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Tabelle 7.4 zeigt die Werte von  $R_{Ae}$  und  $N_{Ae}$ , die aus Anpassungsrechnungen mit anderen Eingabewerten gewonnen wurden.

VII.6.5. Rückrechnung von Zähler III auf Zähler II

Die Formel (7.8) besitzt keine Abhängigkeit von der Geometrie des Zählers. Deren Einfluß läßt sich mit einer Rückrechnung von Meßergebnissen im Zähler III auf gleiche Versuchsanordnungen im Zähler II zeigen, also für die Messung

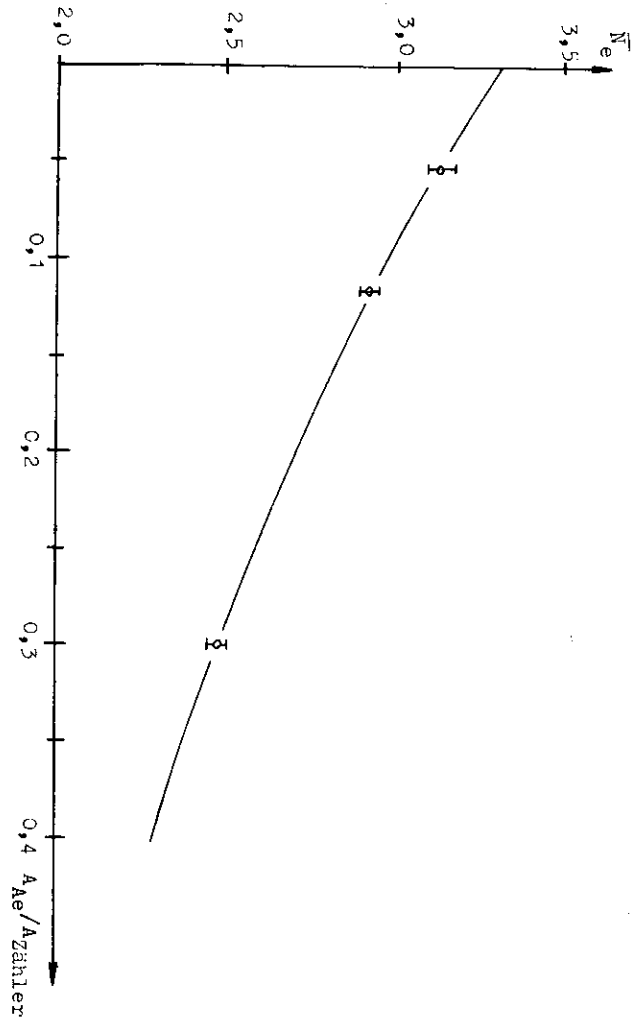
der Luftwerte sowie die Radiatordicken von 3,5 cm, 11 cm und 18 cm. Für die beiden letzteren Versuchsanordnungen ist ein Vergleich jedoch problematisch, da hier im Zähler II der gesamte Aerogelblock dicker als 3,5 cm ist und einen großen Teil der Zählerwand vom Photokathodenfenster abschattet (s. Abb. 51). Vergleiche wurden daher nur für die Luftmessungen und den 3,5 cm dicken Radiatorblock durchgeführt.

Die Rückrechnung von Zähler III auf Zähler II über die Formel (7.8) ergibt in beiden Fällen zu niedrige Werte (s. Tabelle 7.5). Die Geometrie von Zähler II ist also in diesen beiden Fällen für den Lichtnachweis geeigneter als die von Zähler III.

Die unterschiedliche Lichtsammlung könnte man mit einem Faktor berücksichtigen, der sich aus dem Verhältnis der Photoelektronen bei gleicher Meßanordnung ergibt. Dieser Faktor wurde über den Vergleich der Luftmessung ermittelt (s. Tab. 7.5). Multipliziert man die rückgerechneten Werte mit diesem Faktor, so ergibt sich für die Aerogeldicke von 3,5 cm ein um 15 % zu hoher Wert (s. Tab. 7.5), der sich vielleicht dadurch erklären läßt, daß der Aerogelblock die Lichtsammlung im kleinen Zähler II gegenüber der Luftmessung verschlechtert.

Die Rechnungen zeigen, daß allein mit Hilfe der Formel (7.8) die Nachweiswahrscheinlichkeit eines lichtstreuenden Zählers nur grob abschätzbar ist.

Für genaue Aussagen sind Simulationsrechnungen nötig, die den Lichtweg jedes Photons verfolgen und damit die Zahl der mittleren Reflexionen pro Photon berücksichtigen.



**Abb. 62** Die Zahl der Photoelektronen in Abhängigkeit von der Flächenbedeckung  $A_{Ae}/A_{Zähler}$  (Zähler III). Die durchgezogenen Linien gibt die an die Meßwerte gemäß Formel (7.8) und (7.11) angepasste Kurve wieder.

#### VII.6.6. Die Diskussion der Testergebnisse

---

Die Frage, ob für den TASSO-Detektor ein Aerogel-Cerenkovzähler mitlichtsammelnder oder lichtstreuender Optik gebaut werden soll, läßt sich nach diesen Testserien nicht eindeutig beantworten.

Die im Zähler I vorgenommenen Messungen schließen die Möglichkeit, einen Zähler mitlichtsammelnder Optik zu bauen, nicht aus. Mit Aerogel einer Qualität der Proben I bis III ließe sich ein Zähler bauen, der für Teilchen der Geschwindigkeit  $\beta = 1$  immerhin eine mittlere Nachweiswahrscheinlichkeit von rund 97 % besäße (s. VII.6.1.).

Da die durch die Lichtstreuung bedingte effektive Dicke des Radiators ohnehin auf 5 cm begrenzt ist, läge der Vorteil dieses Systems darin, daß nur eine relativ geringe Menge an Aerogel produziert werden müßte. An dieses würden aber hohe Anforderungen bezüglich der Transparenz und Sprungfreiheit gestellt.

Eine mögliche Steigerung der Lichtausbeute ließe sich in weiteren Versuchen nur noch durch eine Verbesserung der Transmission des Aerogels erreichen. Die Lösung dieses Problems dürfte jedoch beträchtliche Schwierigkeiten bereiten, da auch eine weitere Reduzierung der Gelierzeit über die Steigerung der Katalysatorkonzentration keinen merklichen Qualitätsunterschied erbrachte. Es scheint, daß unsere Versuche in der Aerogelherstellung hier an eine Grenze gelangt sind.

Der Test lichtstreuender Zähler zeigt, daß ihre vergleichsweise schlechten Lichtsammleigenschaften durch eine Erhöhung der Radiatordicke ausgeglichen werden können. Eine optimistische Abschätzung der Nachweiswahrscheinlichkeit im Zähler III auf einen Zähler des TASSO-Detektors ergibt bei einer Radiatordicke von 18 cm einen Wert von über 99 % für Teilchen der Geschwindigkeit  $\beta = 1$ .

Der Nachteil dieses Zählertyps liegt in der größeren Menge an benötigtem Aerogel, so daß sich neben dem erhöhten Arbeitsaufwand auch Probleme finanzieller und terminlicher Art ergeben. Dafür besitzt das derzeit hergestellte Aerogel schon die erforderliche Qualität.

Ausschlaggebend für die Beurteilung dieser Testversuche sollten wohl zwei Dinge sein:

Ein lichtstreuender Zähler ist erheblich einfacher, billiger und schneller zu bauen als ein Zähler mitlichtsammelnder Optik, der genau konstruierte Elemente benötigt, die mit hoher Präzision im Zähler justiert werden müssen.

Außerdem zeigt dieser Zählertyp für die verschiedensten Teilchenrichtungen und -positionen eine praktisch homogene Nachweiswahrscheinlichkeit, während sich für dielichtsammelnde Optik sehr unterschiedliche Werte ergeben [Zob, pM].

Im TASSO-Detektor stellt gerade dieses einen großen Nachteil dar, da die nachzuweisenden Teilchen zuvor durch das Magnetfeld des Solenoiden unterschiedlich stark abgelenkt werden.

### VIII. ZUSAMMENFASSUNG

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung von Aerogel studiert. Basierend auf einer von Cantin et al. gegebenen Rezeptur [Can 1974] wurden Herstellungsparameter wie die Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren in verschiedenen Konzentrationen, unterschiedlicher Alkohole und verschieden hoher Wasseranteile in der Ansatzmischung variiert.

Der dabei ausgeübte Einfluß auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen, die zum Aufbau des Gelgerüstes führen, ließ sich zum großen Teil anhand der in Kapitel II dargestellten chemischen Grundlagen verstehen.

Ein Großteil der Herstellungsverfahren (wie die Verwendung von Ameisensäure oder Natriumhydroxid als Katalysator) erbrachte Aerogel mit unzureichender Qualität. Mit Ammoniumhydroxid als Katalysator ließen sich dagegen Proben mit mittlerer bis guter Qualität herstellen. Die Versuchsreihen zeigten, daß sich die optische Transparenz dieser Proben durch eine Verkürzung der Gelierzeit unter Zugabe einer höheren Menge an Katalysator - in geringerem Maße auch durch die Erhöhung des Wassergehaltes - steigern läßt.

Grundvoraussetzung für optisch klare Stücke ist jedoch die Verwendung reiner Chemikalien. Ein möglichst langes Durchmischen der Ausgangssubstanzen während der Reaktionszeit sorgt für eine gute Homogenität der Stücke und verhindert das Auftreten zu starker Schlieren im Aerogel, die eine zusätzliche Lichtstreuung verursachen.

Mit dem besten Herstellungsverfahren wurden großflächige Aerogelstücke in Serie produziert. Messungen mit Čerenkovzählern in einem Elektronen-Teststrahl ergaben, daß die Lichtstreuung in diesen Stücken beträchtlich ist; ihre effektive Streulänge liegt unterhalb von 2 cm. Es ist frag-

lich, ob ihre optische Qualität damit für einen Einsatz in Čerenkovzählern des TASSO-Detektors mit fokussierender Optik ausreichend ist.

Bessere Resultate ergaben dagegen Messungen in einem großflächigen Zähler mit lichtstreuender Optik; bei genügender Radiatordicke erbrachte die Menge des nachgewiesenen Streulichtes eine so hohe Anspruchswahrscheinlichkeit des Zählers, daß eine Abschätzung auf der Basis dieser Meßresultate für ein lichtstreuendes Zählersystem im TASSO-Detektor optimistischere Werte ergab als eine entsprechende Abschätzung für Zähler mit lichtsammelnder Optik.

Anhang I. Die kritische Temperatur

Das Verhalten eines nicht idealen Gases läßt sich in einfacher Näherung durch die Van-de-Waals-Gleichung beschreiben:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Dabei sind:

- p : der Druck
- $V_m$  : das Molvolumen
- R : die Gaskonstante
- T : die absolute Temperatur
- a, b : die Van-de-Waals Konstanten, die für jeden Stoff so angepaßt werden, daß sein "kritischer Punkt" (s. folgender Text) richtig wiedergegeben wird.

Der Graph dieser Gleichung gibt im p-V-Diagramm eine Isothermenschar, wie sie in Abbildung I.1 dargestellt ist. Sie läßt sich in zwei Gruppen unterscheiden: Unterhalb einer bestimmten Temperatur  $T_{kr}$  durchlaufen die Kurven je ein Minimum und Maximum. Flüssigkeitsast und Dampfast (s. Abb. I.1) sind durch einen aufsteigenden, physikalisch nicht realisierten Ast (CDE) getrennt. Reale Gase verlassen an den Punkten E bzw. B die Van-de-Waals-Isotherme und durchlaufen zwischen diesen Punkten eine der  $V_m$ -Achse parallele Gerade. Dampf- und Flüssigkeitsphase liegen hier nebeneinander vor. Die Lage dieser Geraden wird durch den Dampfdruck der Flüssigkeit bestimmt. Mit steigender Temperatur rücken Minimum und Maximum der Isotherme immer enger zusammen, bis sie bei der "kritischen Temperatur"  $T_{kr}$  in einem Sattelpunkt mit den Koordinaten ( $p_{kr}$  (=kritischer Druck)/ $V_{m\ kr}$  (=kritisches Molvolumen)) zusammenfallen. Oberhalb dieser Temperatur existiert der Stoff nur noch in der Gasphase [Bec 1975].

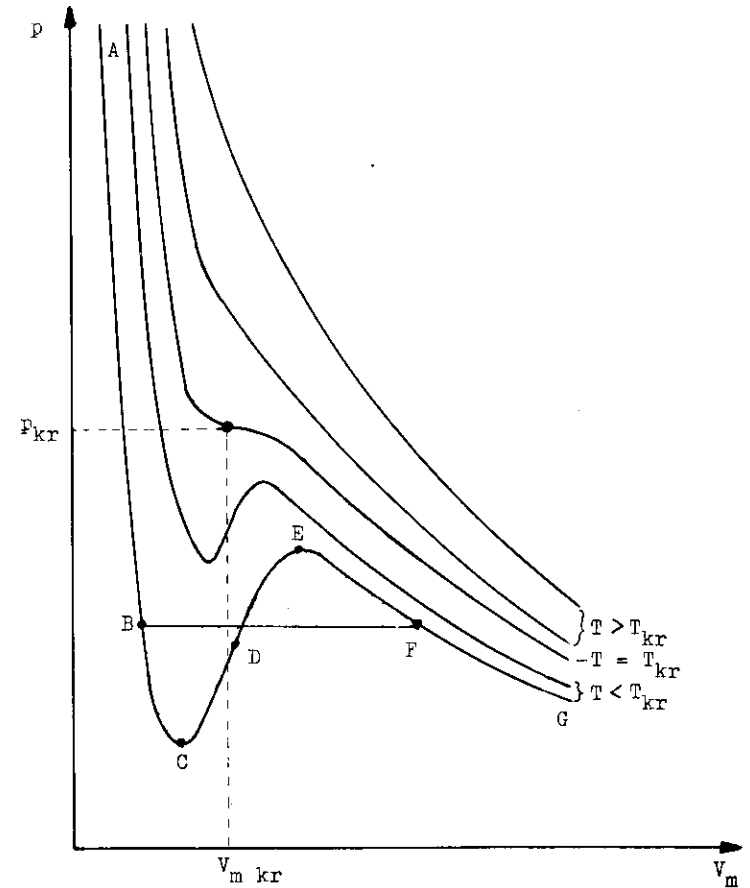


Abb. I.1 Isothermenschar der Van-de-Waals-Gleichung im p-V-Diagramm

Für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur durchlaufen die Kurven in C und E ein Extremum. Der Teil ABC heißt Flüssigkeitsast, der Teil EFG Dampfast der Isotherme. Reale Stoffe verlassen an der Stelle B die Kurve und durchlaufen das p-V-Diagramm längs der Geraden BF. Oberhalb der kritischen Temperatur nähern sich die Isothermen mehr und mehr denen der idealen Gase an.

Anhang II. Der Brechungsindex des Aerogels

Der Brechungsindex des Aerogels setzt sich aus dem der Primärteilchen ( $n_P$ ) und dem der Luftporen ( $n_L$ ) zusammen, wobei ein durchlaufender Lichtstrahl bei genügend feiner Gelstruktur den Brechungsindex über beide Medien mittelt. Ist  $P_P$  die Wahrscheinlichkeit pro Weglänge, daß der Lichtstrahl auf die Primärteilchen trifft, und  $P_L$  die Wahrscheinlichkeit pro Weglänge, daß er auf die Luftporen trifft, dann gilt:

$$n = \frac{(n_P P_P + n_L P_L) \cdot dx}{(P_P + P_L) \cdot dx} \quad (1)$$

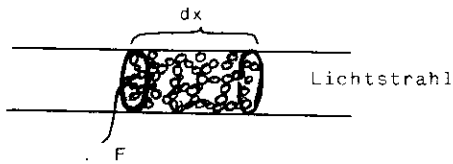


Abb. II.1

$P_P$  und  $P_L$  sind proportional zur Querschnittsfläche  $F$  des Lichtstrahles. Daraus folgt:

$$P \cdot dx \sim F \cdot dx \sim dV, \quad (2)$$

wobei  $V$  das Volumen ist.

(1) ist also eine Mittelung über das Volumen der Primärteilchen ( $V_P$ ) und der Luftporen ( $V_L$ ). Die Messung über die gesamte Aerogelprobe mit einem Volumen  $V_{Ae}$  ergibt dann:

$$n = \frac{n_P V_P + n_L V_L}{V_{Ae}} \quad (3)$$

Setzt man  $n_L$  gleich 1, so wird daraus:

$$n_{Ae} - 1 = \frac{V_P (n_P - 1)}{V_{Ae}} \quad (4)$$

Den Brechungsindex der Primärteilchen setzt man mit dem des amorphen Siliziumdioxids gleich (vgl. dazu III.3., einleitender Abschnitt) und erhält ( $n_{SiO_2} = 1,46$  [Wea 1976]):

$$n_{Ae} - 1 = \frac{V_{SiO_2} \cdot 0,46}{V_{Ae}} \quad (5)$$

Diese Formel läßt sich auf die Einzelvolumina des Mischansatzes ( $S, A, W$ ) wie folgt umrechnen:

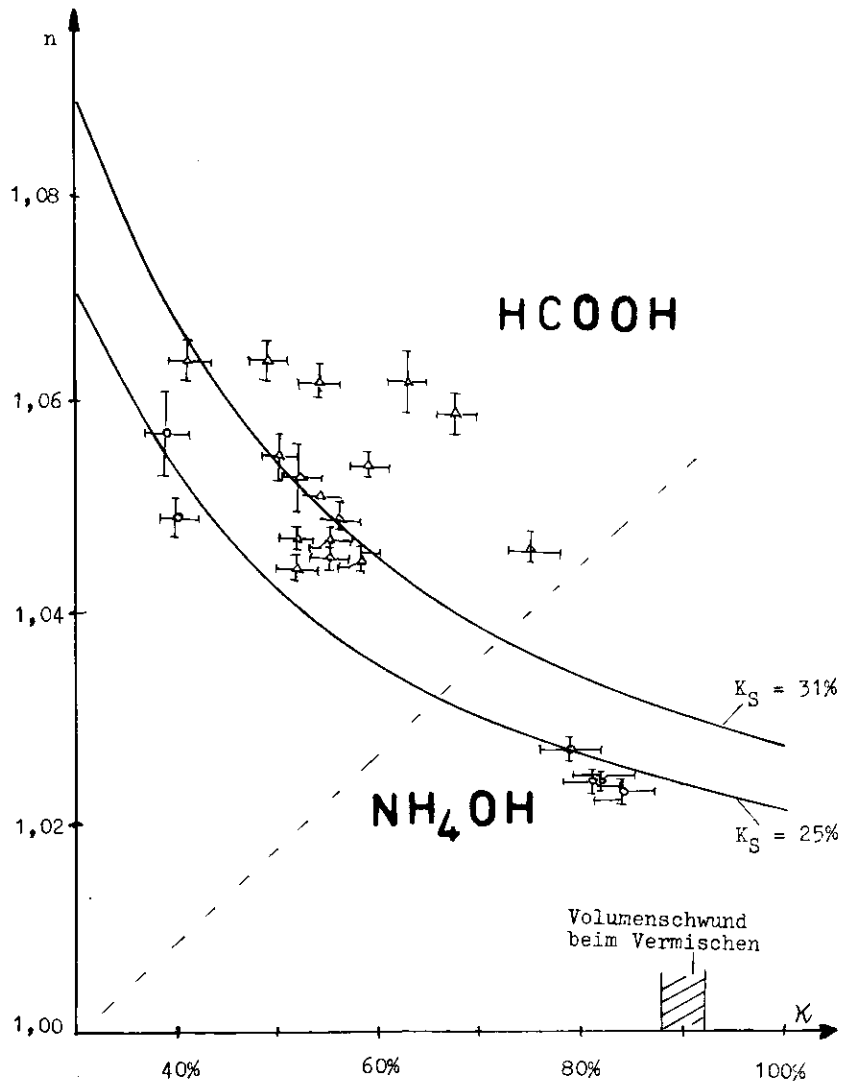
$$n_{Ae} - 1 = \frac{k_S \cdot S \cdot 0,46}{(S + A + W)} \cdot \frac{S + A + W}{V_{Ae}} \quad (6)$$

Dabei ist  $k_S$  der Umrechnungsfaktor des potentiellen Volumens an amorphem Siliziumdioxid im Mischansatz auf das Ester-volumen. Für den Methyl ester der Orthokieselsäure ergibt sich ein Wert von

$$k_S = 0,195.$$

Die Größe  $V_{Ae}/(S + A + W)$  beschreibt den durch den Volumenschwund beim Mischen und das Schrumpfen im Autoklaven bedingten Volumenverlust und wird mit " $\mathcal{K}$ " abgekürzt. Die Brechungsindizes der untersuchten Aerogelproben, die aus der Mittelung über alle Einzelmessungen an einer Probe (vgl. V.3.) gewonnen wurden, sind in Abbildung II.2 gegen  $\mathcal{K}$  aufgetragen. Die durchgezogenen Linien mit den ausgefüllten Punkten stellen die nach Formel (6) erwarteten Werte für die zwei in den Versuchsreihen gebräuchlichen Esterkonzentrationen (vgl. III.1.1.) dar.





**Abb. II.2** Der mittlere Brechungsindex der Aerogelproben gegen  $x$   
 Die durchgezogenen Linien stellen die theoretischen Werte gemäß Formel (6) dar.  
 Der Fehler von  $n$  ist der statistische Fehler des Mittelwertes.  
 Der Fehler von  $x$  ergibt sich aus dem systematischen Fehler der Messung von  $V_{Ae}$ .

- $\Delta$  : Volumenkonzentration des Esters  $\{K_S\} = 31\%$
- $\circ$  : Volumenkonzentration des Esters  $\{K_S\} = 25\%$

Die Meßwerte für die mit Ammoniumhydroxid katalysierten Proben stimmen alle recht gut mit den theoretisch erwarteten überein.

Stärkere Abweichungen nach oben und unten treten jedoch bei den stärker geschrumpften, mit Ameisensäure katalysierten Proben auf. Bei den sechs nach oben abweichenden Proben handelt es sich dabei um flache Proben von ungefähr 2 cm Höhe, die nur auf halber Höhe vermessen worden waren (vgl. Abb. 32 in Kap. V.). Es ist hier nicht auszuschließen, daß in diesen Proben gewisse Dichteschwankungen nicht gemessen worden sind.

Der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Dichte des Aerogels

Ersetzt man in Formel (5) die Volumina durch die Dichten und Massen, so ergibt sich:

$$n_{Ae} - 1 = (n_{SiO_2} - 1) \frac{\rho_{Ae}}{\rho_{SiO_2}} \frac{M_{SiO_2}}{M_{Ae}} \quad (7)$$

Vernachlässigt man die Masse der Luftporen gegenüber den Primärteilchen ( $M_L \approx 10^{-2} \cdot M_P$ ), so ergibt sich mit  $\rho_{SiO_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$  [Wea 1976] daraus:

$$n_{Ae} - 1 = 0,209 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \rho_{Ae} \quad (8)$$

Anhang III. Photonennachweis in lichtstreuenden Zählern

Zur Herleitung der Formel (7.8) sei angenommen, daß sich im Zähler zu jedem Zeitpunkt Photonen mit isotroper Richtungsverteilung befinden.

Dieses gilt wegen der kurzen Streulängen im Aerogel bei genügend dicken Radiatorblöcken auch schon für die Čerenkovphotonen, die das Aerogel verlassen.

Sei  $N_{Ae}$  die Zahl der Photonen, die den Radiator verlassen,  $F$  der Anteil der Photokathodenfläche des Zählers und  $t$  die mittlere Transmission des Röhrenfensters,

dann durchdringen ohne Reflexion

$$N^0 = N_{Ae} \cdot F \cdot t \quad (1)$$

Photonen auf die Photonenkathodenfläche. Danach befinden sich im Zähler

$$N_{Ae} \cdot (1 - F \cdot t)$$

Photonen, welche durch die erste Reflexion an der Zählerwand (Reflexionskoeffizient  $R$ ) auf

$$N_{Ae} \cdot (1 - F \cdot t) \cdot R$$

reduziert werden. Von diesen durchdringen wieder

$$N^1 = N_{Ae} \cdot F \cdot t(1 - F \cdot t) \cdot R \quad (2)$$

die Photokathodenfläche.

Führt man diese Gedanken weiter, so ergibt sich nach  $n$  Reflexionen eine Zahl von

$$N^n = N_{Ae} \cdot F \cdot t(1 - F \cdot t)^n \cdot R^n \quad (3)$$

Photonen, die die Photokathodenfläche durchdringen. Die Summe all dieser Photonen ergibt eine geometrische Reihe in  $(1 - F \cdot t) \cdot R$ :

$$\sum_0^n N^n = \sum_0^n N_{Ae} \cdot F \cdot t(1 - F \cdot t)^n \cdot R^n \quad (4)$$

Für  $n \rightarrow \infty$  geht sie gegen den Grenzwert

$$N = N_{Ae} \cdot F \cdot t \frac{1}{1 - (1 - F \cdot t) \cdot R} \quad (5)$$

[Ahl 1976]

In den durchgeführten Rechnungen wird  $t$  gemäß [Ahl 1976] gleich 0,7 gesetzt.

Diese Formel stellt nur eine Näherung dar, da die Zahl der Photonen mit  $n$  Reflexionen nicht durch diese einfache Betrachtung gegeben ist. Sie hängt vielmehr auch von der Geometrie des Zählers und der Stelle, an der das Čerenkovphoton das Aerogel verläßt, ab [Zob, p.4].

Literatur und Anmerkungen

- [Ael 1950, 1] : R. Aelion et.al.; J. Am. Chem. Soc.,  
52(1950)5705
- [Ael 1950, 2] : R. Aelion et.al.; Rec. Trav. Chem.,  
I 69(1950)61
- [Ahl 1976] : S.P. Ahlen et al.; Nucl. Instr. Meth.,  
143(1974)513-517
- [Bal, pM] : U. Balszuweit (DESY, F 35); persönliche  
Mitteilung
- [Bal, Poe] : Die Serienherstellung des Aerogels wird  
von U. Balszuweit (DESY, F 35) und G. Poelz  
(Universität Hamburg; DESY, F 35) durchge-  
führt.
- [Bal, Poe, pM] : U. Balszuweit (DESY), G. Poelz (Universität  
Hamburg); persönliche Mitteilung
- [BAS] : Der 5 l-Autoklav wurde uns von der Firma BASF,  
Ludwigshafen, leihweise zur Verfügung ge-  
stellt.
- [Bas 1977] : M. Basile et al.; Test of a Silica Aerogel  
Cerenkov Counter; CERN; Genf 1977
- [Bec 1975] : R. Becker; Theorie der Wärme; Springer-Verl.;  
Berlin-Heidelberg-New York; 1975 (unverän-  
deter Nachdruck)
- [Ben 1978] : M. Benot et al.; Tests of Large Cerenkov  
Detectors with Silica Aerogel as Radiator;  
CERN; Genf 1978
- [Blu 1976] : H. Blume; Bau und Test eines Schwellen-Ceren-  
kovzählers mit polykondensierter Kiesel-  
säure als optischem Medium (Diplomarbeit);  
Physikalisches Institut der Universität  
Bonn; Bonn 1976
- [Bod 1967] : R. Bode et.al.; Aerosil, Grundlagen und An-  
wendungen; Degussa; Frankfurt 1967
- [Bou 1976] : M. Bourdinand et al.; Nucl. Instr. Meth.;  
136(1976)99-103
- [Bra 1977] : W. Braunschweig et al.; Proposal for a large  
4 $\pi$  Magnetic Detector for PETRA; Tasso-Note 1;  
Hamburg 1977

- [Bur] : Die Messung wurde von H. Burkhardt (Uni-  
versität Hamburg; DESY, F 35) durchgeführt.
- [Can 1974] : M. Cantin et al.; Nucl. Instr. Meth.; 118  
(1974)177-182
- [Dyn, Fm] : Fa. Dynamit Nobel; Troisdorf; Firmenmitteilung
- [Flu, Fm] : Fa. Fluka Feinchemie; Ulm; Firmenmitteilung
- [Fre, pM] : Die Anpassungsrechnungen des Impulshöhen-  
spektrums an eine Poisson-Verteilung wurden  
von J. Freeman (University of Wisconsin;  
DESY, F 35) durchgeführt.
- [Haa] : Hersteller: Fa. Ernst Haage; Mühlheim(Ruhr);  
Typ: 1212
- [Haa, Fm] : Fa. Ernst Haage; Mühlheim(Ruhr); Firmen-  
mitteilung
- [HMN] : Name des Katalysators: Hexamethyldisilazan;  
Summenformel:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHNSi}(\text{CH}_3)_3$ ; Herstel-  
ler: Wacker Silan
- [Ile 1955] : R. Iler; The Colloid Chemistry of Silica  
and Silicates; Cornell University Press;  
Ithaca, New York 1955
- [Ina 1928] : K. Inaba; Bull. Inst. Phys. Chem. Research  
(Tokyo); 7(1928)948-956; English ed.,  
Vol I, p. 92
- [Jel 1958] : G.V. Jelly; Cerenkov Radiation and its  
Applications; Pergamon Press 1958
- [Kon 1929] : E. Konrad et al.; Lieb. Ann. Chem., 474  
(1929)276-295
- [Küh 1974] : Kühn-Birett; Merkblätter für gefährliche  
Arbeitsstoffe, 3d II, Verlag moderne In-  
dustrie, München 1974
- [Kus 1978] : N. Kuschnerus; Herstellung und Test von Si-  
liziumdioxid-Aerogel für den Einsatz in Ce-  
renkovzählern (Diplomarbeit); DESY F 35-  
78/01, interner Bericht; Hamburg 1978
- [Lec] : Der Zähler wurde von P. Lecomte (University  
of Wisconsin; DESY, F 35) entworfen.
- [Mer] : Die Indikatorpapiere sind Artikel der Fa.  
Merck, Darmstadt
- [Mer, Fm] : Fa. Merck, Darmstadt, Firmenmitteilung

- [Mil] : Millipore Filter; Typ GS; Hersteller: Millipore GmbH, Neu Isenburg
- [Okk 1970] : C. Okkerse; Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts (Kap. V: Porous Silica); Herausgeber B.S. Linsen; Academy Press; London and New York 1970
- [Poe, pM] : G. Poelz (Universität Hamburg); persönliche Mitteilung
- [Poe, pM 1] : Die Berechnung der Isothermen wurde von G. Poelz (Universität Hamburg) durchgeführt.
- [RCA 1971] : RCA, Electronic Components; Photodetector 8854; Firmenmitteilung; 1971
- [Red 1949] : O. Redlich, J.N.S. Kwong; Chem.Rev., 44 (1949)233
- [Rei] : Der Aufbau einer entsprechenden Meßapparatur wird von J. Reichard durchgeführt
- [Roc 1948] : E.B. Rochow; Journ. Am. Soc.; 70(1948) 2170/1,4279
- [Roe 1976] : O. Römer; Entwurf und Bau von Gas-Schwellen-Cerenkovzählern mit sehr großer Winkelakzeptanz für das Doppelarmspektrometer DASF der DESY-Speicherringe DORIS (Diplomarbeit); DESY F 35-76/01; interner Bericht, Hamburg 1976
- [Sch 1974] : J. Schutt et al.; Appl. Opt.; Vol. 13, No. 10, New York 1974
- [Sig 1932] : R. Signer und H. Gross; Lieb. Ann. Chem., 499(1932)158-168
- [Tas 1978] : Ein Prototyp dieser Zähler ist abgebildet in: Tasso-Status-Report April 1978; Tasso Note No. 40
- [Wea 1976] : R.C. Weast; Handbook for Chemistry and Physics 1976/77; CRC-Press, Cleveland, USA 1976
- [Wil, pM] : R.-D. Wilken (Chem. Institut der Universität Hamburg); persönliche Mitteilung
- [Zob, pM] : R. Zobernig (University of Wisconsin; DESY, F 35); persönliche Mitteilung
- [Zre 1970] : V.P. Zrelov; Cerenkov Radiation in High-Energy Physics, Teil I und II; Jerusalem 1970

#### Danksagung

---

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Experimentierprogrammes der Gruppe F 35 am Deutschen Elektronen-Synchrotron durchgeführt.

All denen, die mich beim Zustandekommen dieser Arbeit unterstützt haben, gilt mein herzlichster Dank, namentlich Herrn Dr. G. Poelz für die Betreuung der Arbeit und die kritische Durchsicht des Manuskriptes und Herrn Dr. P. Leconte für die Unterstützung bei den Experimenten im Elektronenstrahl.

Einen Dank auch an Herrn Dr. R.-D. Wilken vom Chemischen Institut der Universität Hamburg, der durch manche Diskussionen zum Verständnis der chemischen Zusammenhänge beigetragen hat.