

graphie tritt der intermittierte Betrieb nur durch die verringerte mittlere Intensität in Erscheinung. Das Prinzip der abwechselnden Heiz- und Beobachtungsperioden kann auch bei Hochfrequenz-Induktionsheizung angewendet werden, diese schafft bekanntlich die saubersten chemischen Verhältnisse.

In der ersten Anordnung wurde die Probe von einem stromdurchflossenen Molybdänband getragen. Die beiden zunächst untersuchten Metalle, Kupfer und Gold, lösen auch als Schmelze das Molybdän nicht merklich. Die Herstellung der Probe war die gleiche wie schon früher für lichtmikroskopische Beobachtungen⁸. Das Metall wurde im Hochvakuum bis zum starken Verdampfen geschmolzen. Eine etwas asymmetrische Temperaturverteilung längs des Trägers läßt bei der Abkühlung einen Einkristall entstehen. Nach wenigen Sekunden kann an der frischen Oberfläche ein Beugungsdiagramm gewonnen werden, das an Brillanz guten Aufnahmen von Spaltflächen gleichkommt. Abb. 1* zeigt ein solches Diagramm an Kupfer bei Zimmertemperatur. Die Laue-Punkte sind durch geringe Eindringtiefe der Elektronen und Brechung an der glatten Oberfläche in die Länge gezogen⁹. Die starken Kikuchi-Bänder links und rechts oben haben die Indizes (022) und (113), sie schneiden sich oberhalb der Abbildung in einem {110}-Pol.

Die Temperaturmessung geschieht mit einem Thermoelement, hierfür wird ein Loch von 0,6 mm Durchmesser und 3 mm Tiefe in den Metallkristall gebohrt; dabei kommt die Probe kurzzeitig mit der Luft in Berührung, das ändert aber das Beugungsbild auch von Kupfer nicht merklich.

Die Elektronenbeugung an Kupfer- und Goldkristallen wurde von Zimmertemperatur bis zu den Schmelzpunkten beobachtet. Die beiden Metalle zeigen dabei keinen grundsätzlichen Unterschied. Mit steigender Temperatur tritt das kohärente Punktdiagramm zurück und verschwindet – beginnend bei den größeren Ablenkswinkeln. Auch werden die höher indizierten Kikuchi-Bänder schwächer (Abb. 2)*. Kurz unter dem Schmelzpunkt sind in den Aufnahmen nur

noch die ursprünglich stärksten Bänder als Andeutung erhalten. Der Untergrund von diffus gestreuten Elektronen steigt mit der Temperatur stark an. Dieser Gang ist völlig reversibel.

Im allgemeinen lag die Beschleunigungsspannung der Elektronen zwischen 50 und 70 kV; auch bei stärkerer Variation blieben die Erscheinungen qualitativ die gleichen.

Zwei Ursachen erscheinen möglich: a) Im einen Fall bewirken die thermischen Gitterschwingungen bei steigender Temperatur eine Zunahme des diffusen, inkohärenten Anteils sowie eine Schwächung des kohärenten Diagramms. Diese Erscheinung ist bei Röntgenstrahlen bekannt (Debye-Faktor); sie führt dort jedoch nicht zum völligen Verschwinden der kohärenten Reflexe, denn solche konnten bei Silber noch bis 18° unter dem Schmelzpunkt zur Bestimmung der Gitterkonstanten dienen¹⁰. Wird die Debyesche Theorie auf die Elektronenbeugung angewendet, so hat man analoge Verhältnisse schon bei Ablenkswinkeln von wenigen Graden zu erwarten. b) Andererseits muß auf der Kupfer-Oberfläche mit einer Schicht beweglicher Atome schon weit unterhalb des Schmelzpunktes gerechnet werden¹¹. Aus solch einer Schicht sind keine Kristallinterferenzen zu erwarten. Streifend eingeschossene Elektronen werden mit ihrer geringen Eindringtiefe hierauf besonders empfindlich reagieren. Diese Schicht kann, wie unsere Versuche zeigen, auch kurz unterhalb des Schmelzpunktes nicht dicker sein als mehrere Zehner Angström. Die Beobachtung unter kleineren Beugungswinkeln und die Untersuchung weiterer Metalle sollen hier Klärung bringen.

Die Temperaturstrahlung des Präparats schwärzte unterhalb von 1000°C die Photoplatten nicht störend, wenn das Präparat geeignet montiert war. Bei höheren Temperaturen empfiehlt es sich, das Diagramm vom Durchsicht-Leuchtschirm zu photographieren. Eine Aufdampfschicht von Beryllium macht ihn für die Temperaturstrahlung undurchlässig, dennoch behält er seine Empfindlichkeit für Elektronen.

⁸ E. Menzel, Optik, im Druck.

⁹ H. Raether, Elektroneninterferenzen und ihre Anwendung. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **24**, 54 [1951].

* Abb. 1 und 2, s. Tafel S. 476 b.

¹⁰ W. Hume-Rothery u. P. W. Reynolds, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **167**, 25 [1938].

¹¹ E. Menzel, *Z. Physik* **132**, 508 [1952].

Die Wärmeleitfähigkeit des schweren Wassers

Von F. Meyer und M. Eigen

Institut für physikalische Chemie der Universität
Göttingen

(*Z. Naturforschg.* **8a**, 500–501 [1953]; eingeg. am 16. Juli 1953)

Im Anschluß an frühere Überlegungen über den Einfluß der Molekelassoziation auf die Wärmeleitfähigkeit des Wassers¹ und wässriger Elektrolytlösungen² waren für uns insbesondere auch experimentelle Werte für die

Wärmeleitfähigkeit des flüssigen D₂O und deren Temperaturabhängigkeit von Interesse. Da in der Literatur unseres Wissens keine derartigen Angaben vorlagen, wurde die Wärmeleitfähigkeit des schweren Wassers im Temperaturbereich zwischen +10 und +60°C mit der im folgenden beschriebenen Anordnung gemessen.

Zum Unterschied von den üblichen Methoden, bei denen man zur Vermeidung von Konvektion mit sehr dünnen Flüssigkeitsschichten arbeitet („Lamellenmethode“, vgl. Riedel³) wurden hier aus unten näher

¹ M. Eigen, *Z. Elektrochem.* **56**, 176 [1952].

² M. Eigen, *Z. Elektrochem.* **56**, 836 [1952].

³ L. Riedel, *Mitt. d. Kältetechn. Inst. d. TH Karlsruhe* **2** [1948] sowie *Chemie-Ing.-Techn.* **21**, 355 [1949].



bezeichneten Gründen die Messungen an einer Flüssigkeitssäule von 5 cm Länge und 3 cm² Querschnitt vorgenommen („Säulenmethode“⁴). Die Meßkammer wird so einjustiert, daß das in der Flüssigkeitssäule erzeugte Temperaturgefälle genau senkrecht von oben nach unten verläuft. Bei Flüssigkeiten mit positiven Ausdehnungskoeffizienten wird dadurch eine Konvektion auf Grund des Dichtegradienten ausgeschlossen. Zur Vermeidung seitlicher Wärmeverluste bzw. Störungen des Temperaturprofils ist die gesamte Meßkammer von einem adiabatischen Schutzmantel umgeben, in dem das gleiche Temperaturgefälle wie in der Meßkammer aufrechterhalten wird. Überdies befindet sich die gesamte Apparatur in einem Vakuummantel. Die Messung der Absoluttemperatur bzw. der Temperaturdifferenzen erfolgt durch Widerstandsthermometer und Differentialthermosäule. Die im stationären Fall fließende, durch eine elektrische Heizung erzeugte Wärmemenge läßt sich aus den Strom- und Spannungsdaten genau ermitteln. Nach Festlegung der Apparatekonstanten durch entsprechende Eichmessungen wird die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit in der üblichen Weise vorgenommen. (Hinsichtlich näherer Einzelheiten vgl. ⁴.) Die Apparatur ist verwendbar im Temperaturbereich zwischen -80 und +100°C. Ihre Zuverlässigkeit wurde durch Messungen an leichtem Wasser sowie einer Salzlösung bekannter Wärmeleitfähigkeit erprobt.

Die voranstehend beschriebene Versuchsanordnung wurde deshalb der sog. Lamellenmethode vorgezogen, weil mit ihr insbesondere Flüssigkeiten sehr hohen (metallischen) Wärmeleitvermögens untersucht werden sollten. In solchen Fällen, in denen die Wärmeleitfähigkeit der Versuchssubstanz sich nur wenig von der des Gefäßmaterials unterscheidet, empfiehlt es sich, das Verhältnis von Länge zu Querschnitt der Meßkammer möglichst groß zu gestalten⁵. Eine derartige Anordnung läßt sich auch für Flüssigkeiten geringerer Wärmeleitfähigkeit verwenden, sofern nur das Verhältnis der Wärmewiderstände von Kammerwandung und Flüssigkeitssäule nicht zu klein wird. Diese Bedingung war im Falle des Wassers noch durchaus erfüllt.

Als Versuchssubstanz diente 95-proz. D₂O (Rest H₂O), das zur Beseitigung gelöster Gase im Vakuum destilliert und unter Luftabschluß in die Meßkammer eingefüllt wurde. Die Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit zwischen +10 und +60°C sind in Abb. 1 dargestellt. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 1\%$.

Der Unterschied gegenüber den zum Vergleich beigefügten Werten für das Wärmeleitvermögen des fl. H₂O beträgt nur ca. (—)3%. Verglichen mit anderen thermischen Eigenschaften des schweren Wassers ist

diese Differenz relativ gering, z. B. ist die Molwärme des D₂O um ca. 10% größer als die des H₂O. (Hinsichtlich einer Zusammenstellung der thermisch-kalorischen Eigenschaften von H₂O und D₂O vgl. ⁶.) Das gefundene Ergebnis entspricht jedoch den bereits früher auf Grund theoretischer Vorstellungen gemachten Voraussagen¹. Im Wasser findet neben der normalen Wärmeleitung (im wesentl. Übertragung der Translations- und Rotationsenergie der Wassermolekeln) ein besonderer Transport von Dissoziationswärme der Molekelassoziate statt, den man in Analogie zu den

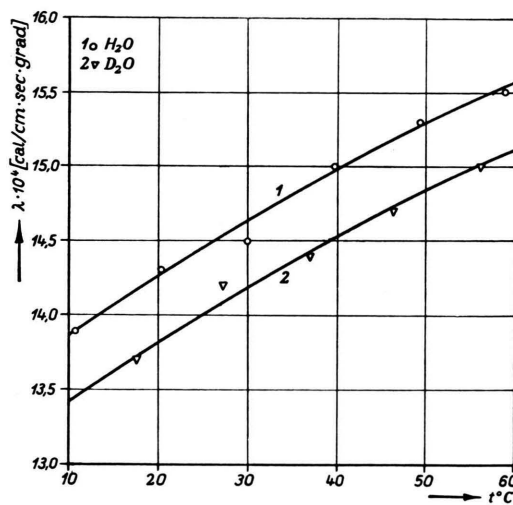


Abb. 1. Wärmeleitfähigkeit des leichten und schweren Wassers in Temperaturabhängigkeit.

Nernstschen Vorstellungen über die Wärmeleitung in dissoziierenden Gasen berechnen kann. Für die Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit des schweren Wassers ist der erstgenannte Anteil verantwortlich (verlangsamter Transport der Translations- und Rotationsenergie auf Grund der Erniedrigung der molekularen Schwingungsfrequenzen, vgl. Schallgeschwindigkeit). Dieser Einfluß wird zum Teil durch den Dissoziationsanteil kompensiert, der beim D₂O höher als beim H₂O ausfällt. Für die Differenz der Molwärmen ist im wesentlichen nur dieser Anteil verantwortlich. (Näheres l. c. ¹, ⁶.)

Wir danken Herrn Professor Dr. E. Wicke für anregende und fördernde Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium, das sie dem einen von uns freundlichst zur Verfügung stellte.

wie das schon länger bekannte metallähnliche Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, auf einen Elektronenleitungsanteil zurückgeführt werden.

⁶ A. Eucken u. M. Eigen: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 343 [1951].

⁴ F. Meyer, Diplomarbeit, Göttingen 1953.

⁵ Als Beispiel einer Flüssigkeit hoher Wärmeleitfähigkeit ist die von uns untersuchte gesättigte Lösung von Lithium in fl. Ammoniak anzusehen. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Lösung übersteigt alle an nicht-metallischen Flüssigkeiten gefundenen Werte und muß,