

3. Wegen dieser starken Spinkopplung ist eine gegenüber den „normalen“ Antiferromagnetika kleine Suszeptibilität zu erwarten.

Nach der von Kramers und Van Vleck angegebenen Theorie des *Superexchange*⁷ ist die Austauschenergie A (~ 10 cm⁻¹) zwischen zwei durch ein O-Atom getrennten Mn-Atomen etwa 100-mal kleiner als das normale Austauschintegral I ($\sim 10^3$ cm⁻¹) zwischen sich direkt überlappenden Atomfunktionen. D. h. durch die „Verdünnung“ mit O gehen Austauschenergie und Austauschfrequenz auf 1/100 des Wertes bei Cr und Mn zurück. Daraus kann weiter gefolgert werden:

a) Die Austauschfrequenz ist somit nur noch $0,2 \cdot 10^{13}$ Hz; d. h. eine bestimmte Spinrichtung verweilt 5-mal länger an einem Atom als das Testneutron und kann somit von ihm registriert werden.

b) Weiterhin ist ein etwa 100-mal kleinerer Néel-Punkt zu erwarten (bei MnO 122°K).

c) Ferner ist die Suszeptibilität um 1 bis 2 Größenordnungen höher.

⁷ J. H. Van Vleck, J. Physique Radium **12**, 262 [1951].

⁸ W. Sucksmith u. R. R. Pearce, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **167**, 189 [1938].

Die durch Verdünnung mit Zusatzatomen (O usw.) bedingte wesentliche Herabminderung der antiferromagnetischen Kopplung ermöglicht somit erst die direkte experimentelle Nachprüfung des Antiferromagnetismus mit den heutigen Hilfsmitteln. Vermindert man diese Kopplung weiter z. B. durch Zugabe von MgO zu MnO, so erhöht sich die Suszeptibilität weiter und die Néel-Temperatur wird weiter erniedrigt¹⁰.

Aus den in ³ mitgeteilten Vorstellungen erhält man für die negative Curie-Temperatur des antiferromagnetisch angenommenen γ -Eisens 2780°K, während experimentell 2800°K angegeben werden⁸.

Die bei den Übergangsmetallen besonders auffallende Periodizität der Elektronenwärme und des Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität mit den Spalten des periodischen Systems⁹ erklärt sich durch die Aufeinanderfolge von unterem Dreierband, unterem Zweierband und oberem Zweierband³ und die hierdurch bedingten Minima und Maxima der Zustandsdichte.

⁹ C. J. Kieffman, Rev. mod. Physics **25**, 122 [1953].

¹⁰ H. Bizette, J. Physique Radium **12**, 161 [1951].

Elektronenbeugung an Metall-Einkristallen bis 1000°K

Von Chr. Menzel-Kopp und E. Menzel

Physikalisches Institut der Universität Tübingen
(Direktor: Professor Dr. W. Kossel)

(Z. Naturforsch. **8a**, 499–500 [1953]; eingeg. am 1. Juli 1953)

Während der Temperatureinfluß auf die Beugung von Röntgenstrahlen an Festkörpern theoretisch und experimentell ausführlich untersucht worden ist¹, liegen entsprechende Arbeiten für die Elektronenbeugung kaum vor, obwohl hier andere Ergebnisse zu erwarten sind als bei Röntgenstrahlen². Die wenigen experimentellen Untersuchungen beschäftigen sich mit den praktisch interessierenden Fragen von Anlaufsichten^{3,4}, Rekristallisation⁵ oder Legierungsbildung⁶; in diesen Fällen befand sich die Probe stets weit unterhalb des Schmelzpunkts. Oder es interessierte das Auftreten neuer Phasen bei niedrig schmelzenden Metallen⁷.

Eine experimentelle Schwierigkeit liegt stets in dem magnetischen Einfluß des Heizstroms auf den Elektronenstrahl. Bei Widerstandsheizung mit Wechselstrom⁴ oder Lichtbogenheizung³ kann deshalb nur nach Abschalten des Heizstroms beobachtet werden.

Dabei ist die Temperatur nicht mehr scharf definiert, außerdem bedingt die hier erforderliche große Wärmekapazität des Präparateträgers lange Zeiten für das Aufheizen. Bei Widerstandsheizung mit Gleichstrom dejustiert jede Stromänderung den Elektronenstrahl. Die ausreichende Kompensation der störenden Magnetfelder erfordert, wenn sie überhaupt gelingt, eine sehr anspruchsvolle Justierung.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde eine Anordnung entwickelt, die eine rasche Aufeinanderfolge von Heiz- und Beobachtungsperioden erlaubt. Niedergespannter Wechselstrom speist den Heizleiter, mit ihm in Reihe geschaltet ist ein Einweg-Gleichrichter und eine Ablenkspule für den Elektronenstrahl. Eine Halbperiode lang macht der Gleichrichter die Anordnung stromlos. Der Elektronenstrahl trifft das Präparat und das Beugungsdiagramm kann beobachtet oder photographiert werden. Während der anderen Halbperiode fließt der Heizstrom, und die Spule lenkt die Elektronen gegen einen Schirm, so daß sie weder in die Nähe des Präparats noch in die Kamera gelangen können. Diese Anordnung arbeitet zuverlässig für alle verwendeten Stromstärken und damit Temperaturen des Präparats, ohne einer erneuten Justierung zu bedürfen. Der rasche Wechsel läßt auch bei sehr kleinen Proben die Temperatur kaum merklich schwanken. Bei Leuchtschirmbeobachtung und Photo-

¹ M. v. Laue, Röntgenstrahl-Interferenzen, § 20, 22, 24, Akad. Verlagsanstalt Leipzig 1948.

² M. v. Laue, Materiewellen und ihre Interferenzen, S. 88 und 132, Akad. Verlagsanstalt Leipzig 1948.

³ R. Jackson u. A. G. Quarrel, Proc. phys. Soc. **51**, 237 [1939].

⁴ E. A. Gulbransen, Rev. sci. Instruments **18**, 546 [1947].

⁵ E. L. Alessandrini, J. appl. Physics **20**, 691 [1949].

⁶ A. Boettcher u. R. Thun, Physik. Verh. **3**, 115 [1952].

⁷ H. Richter, Physik. Z. **44**, 406 [1943].



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 Grad 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].