

Der Einfluß elektrischer Felder auf den Wärmeübergang in Flüssigkeiten

Von HERMANN SENFTLEBEN und ROSEMARIE LANGE-HAHN

Aus den Chemischen Werken Hüls in Marl (Kreis Recklinghausen)

(Z. Naturforschg. **13 a**, 99–105 [1958]; eingegangen am 28. November 1957)

Herrn Professor Dr. L. BERGMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

Es werden quantitative Messungen der Einwirkung elektrischer Felder auf den Wärmestrom durch Flüssigkeiten (Tetrachlorkohlenstoff, Hexan, Cyclohexan, Toluol, Chloroform und Äthyläther) mitgeteilt, und es wird die Abhängigkeit dieses Effektes von der Feldstärke und der Temperaturdifferenz untersucht. Eine Deutung läßt sich dadurch finden, daß — ebenso wie bei Gasen — durch Elektrostriktionswirkung wärmetransportierende Strömungen erzeugt werden.

Eine exakte Berechnung der Zusammenhänge zu versuchen ist aussichtslos, da durch Überlagerung der Temperatur-, Strömungs- und elektrischen Felder viel zu verwickelte Verhältnisse auftreten. Benutzt man aber ein in der Wärmetechnik mit Erfolg benutztes Verfahren, das auf Ähnlichkeitsbetrachtungen beruht und mit dimensionslosen Kennzahlen rechnet (Gr , Pr , Nu), so lassen sich die beobachteten Erscheinungen mit ihrer komplizierten Abhängigkeit von den vielen Variablen weitgehend erfassen. Für die Wirkung des elektrischen Feldes wurde eine neue Kenngröße V eingeführt, die das Verhältnis des elektrischen zum thermischen Auftrieb angibt. Damit läßt sich die Gleichung $Nu_e = f(Gr, Pr, V)$ ableiten. Die Form der Funktion f wurde auf Grund physikalischer Überlegungen festgelegt. Auf diese Weise gelangt man zu einer experimentell gut bestätigten Gleichung, aus der für jedes beliebige Gas und für jede beliebige Flüssigkeit, soweit sie genügend isoliert, der Wärmeübergang im elektrischen Felde quantitativ berechnet werden kann.

Die Tatsache, daß inhomogene elektrische Felder den Wärmeübergang in Gasen erheblich beeinflussen, ist seit einer Reihe von Jahren bekannt^{1–3}. Aus den Arbeiten geht hervor, daß bei den Transportvorgängen die Elektrostriktion eine wesentliche Rolle spielt. Wirkt nämlich ein inhomogenes elektrisches Feld (z. B. das Feld eines Zylinderkondensators) auf ein Gas ein, so treten in ihm Druckdifferenzen auf, die im allgemeinen zwar äußerst klein sind, bei geeigneter Versuchsanordnung aber zu merkbaren Strömungen im Gas Veranlassung geben können. Ein derartiger Einfluß der Elektrostriktion auf den Wärmetransport läßt sich bei allen Gasen nachweisen. Besonders deutlich ist er bei solchen mit Dipolmolekülen. Qualitativ ist dieser Einfluß auch bei Flüssigkeiten^{2, 4} nachzuweisen; eindeutige quantitative Ergebnisse liegen hier aber noch nicht vor. Darum war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, den Wärmeübergang in *Flüssigkeiten* unter der Einwirkung elektrischer Felder quantitativ zu untersuchen und festzustellen, wieweit sich die bei Gasen gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf Flüssigkeiten übertragen lassen.

Bei Gasen hatte sich die Darstellung der komplizierten Zusammenhänge durch die Einführung von

dimensionslosen „Kennzahlen“ wesentlich vereinfachen lassen^{3, 4}. Es sollte daher weiter festgestellt werden, ob dies auch bei Flüssigkeiten möglich ist.

Die Versuche wurden nach denselben, ursprünglich von SCHLEIERMACHER⁵ stammenden Heizdrahtmethode durchgeführt, wie sie in den zitierten Arbeiten^{1–3} ausführlich beschrieben ist.

Das elektrische Feld zwischen dem Draht (Radius r) und umgebendem Zylinder (Radius R) ist nicht homogen. Die Feldstärke an der Drahtoberfläche ist

$$E = \frac{U}{r \cdot \ln(R/r)}$$

(U = angelegte Spannung). Als Quelle für Gleichspannung dienten Anodenbatterien, für Wechselspannung das Netz über einen Schiebetransformator in Verbindung mit einem weiteren Transformator, dessen Übersetzungsverhältnis 1 : 10 war. Die Spannungen wurden mit Hilfe eines Multizellular-Elektrometers der Firma Hartmann & Braun gemessen. Es wurden nur Flüssigkeiten mit dem Reinheitsgrad p. a. der Firmen Merck, Darmstadt, und Riedel de Haën, Hannover, benutzt. Obwohl sich das Meßgefäß mit der zu untersuchenden Substanz in einem Thermostaten zur Konstanthaltung

¹ H. SENFTLEBEN u. W. BRAUN, Z. Phys. **102**, 480 [1936].

² H. SENFTLEBEN u. H. GLADISCH, Z. Phys. **126**, 289 [1949].

³ H. SENFTLEBEN u. E. BÜLTMANN, Z. Phys. **136**, 389 [1953].

⁴ R. KRONIG u. N. SCHWARZ, Appl. Sci. Res. A **1**, 35 [1947].

⁵ A. SCHLEIERMACHER, Wied. Ann. **34**, 623 [1888].



der Temperatur befand, war es sehr schwierig, die äußeren Umstände wie Temperatur und Temperaturdifferenz genau zu reproduzieren. Auch waren die Messungen in starkem Maße vom Reinheitsgrad der verwendeten Flüssigkeiten abhängig. Aus diesen Gründen waren die Ergebnisse manchmal nur bis zu einer Grenze von 10% reproduzierbar.

Um eine Kontrolle der Reinheit und eine Vergleichsmöglichkeit zu haben, erwies es sich als notwendig, gleichzeitig Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durchzuführen. Da es sich um gut isolierende Flüssigkeiten handelte, war es am einfachsten, die Entladungsmethode zu benutzen. Ist C die Kapazität eines mit einem Elektrometer verbundenen Plattenkondensators, und nimmt die Spannung in der Zeit t von U_1 auf U_2 ab, so ist der Widerstand des Kondensators gegeben durch

$$R = \frac{t}{C (\ln U_1 - \ln U_2)}$$

Ist R_0 der so bestimmte Widerstand des leeren Kondensators, R' der des mit Flüssigkeit gefüllten, so läßt sich der Widerstand R_F der Flüssigkeit berechnen aus der Formel

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_F}$$

Daraus folgt die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{1}{R_F} \frac{d}{q}$$

(d = Plattenabstand, q = Plattenquerschnitt des Kondensators).

Meßergebnisse

a) Qualitative Beobachtungen

Bereits bei den ersten Versuchen, den Einfluß des elektrischen Feldes auf den Wärmeübergang in Flüssigkeiten qualitativ festzustellen, zeigte sich, daß man es mit Effekten zu tun hat, die wesentlich größer als in Gasen sind und sehr stark von der Feldstärke und der Temperaturdifferenz abhängen. Die Größe des Effektes läßt eine unmittelbare optische Beobachtung zu. Beleuchtet man nämlich das Meßgefäß mit schräg einfallendem Licht, so kann man ohne Feld die gleichmäßig aufsteigende thermische Strömung an der Schlierenbildung erkennen. Beim Einschalten des Feldes ist deutlich eine Änderung

(Verstärkung) der Strömung zu beobachten. Der Feldeinfluß wird bei genügend großer Feldstärke so stark, daß Wirbelbildung auftritt. Auch in Gasen setzt bei geeigneter Anordnung Wirbelbildung ein. Zuerst beschrieben wurde sie wohl von BÜLTMANN⁶. Er beobachtete bei allmählicher Erhöhung der Feldstärke ein plötzliches Einsetzen von Schwankungen des Galvanometerauschlages und führte dies auf Wirbelbildung zurück. Auch BECKER⁷ sowie SENFTLEBEN und GLADISCH² haben auf die Möglichkeit der Auslösung von Wirbeln durch das elektrische Feld hingewiesen. Die Tatsache, daß sie bei Flüssigkeiten noch viel stärker auftritt als in Gasen, wird im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen noch von Bedeutung sein.

b) Quantitative Untersuchungen

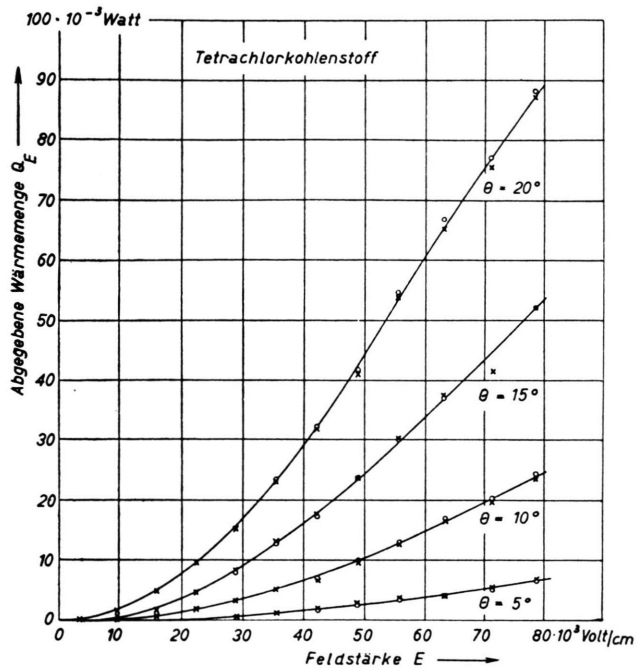
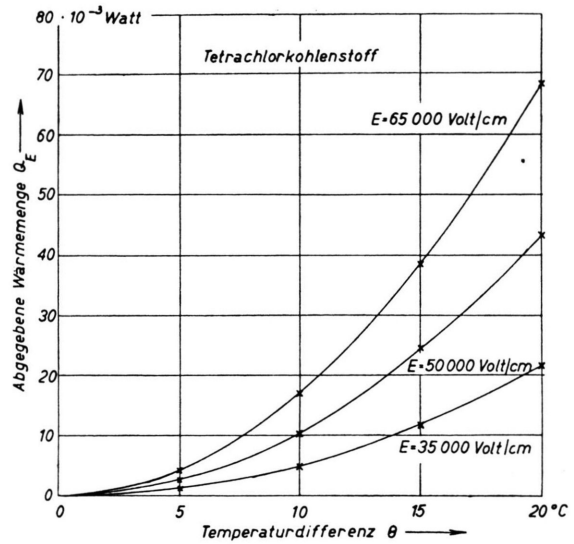
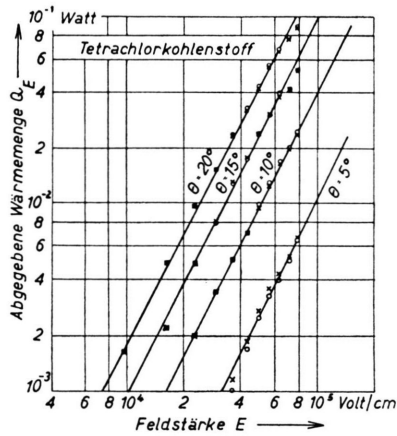
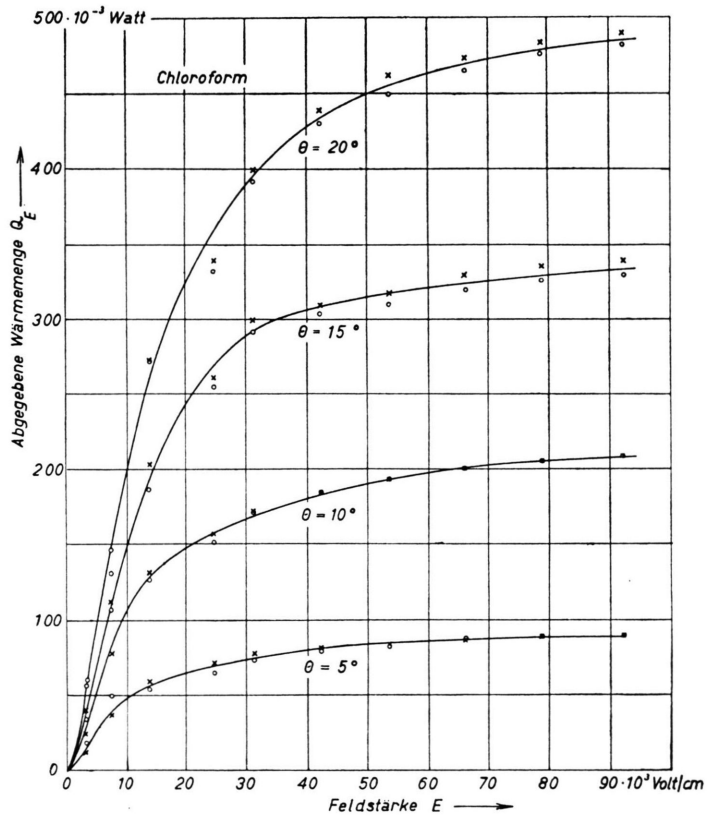
Nach der qualitativen Feststellung des Feldeinflusses in Flüssigkeiten wurde der Wärmeübergang in verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur des Drahtes mit der früher beschriebenen Versuchsanordnung quantitativ untersucht. Die Ergebnisse an *Tetrachlorkohlenstoff* sind in Abb. 1 dargestellt. Als Abszisse ist die elektrische Feldstärke E an der Drahtoberfläche und als Ordinate die im Feld zusätzlich abgegebene Wärmemenge Q_E aufgetragen. Parameter ist die Temperaturdifferenz Θ zwischen Draht und äußerem Zylinder. In der Darstellung im logarithmischen Maßstab (Abb. 2) ergeben sich Geraden mit der Steigung 2, d. h. die Wärmeabgabe steigt mit dem Quadrat der Feldstärke an. Bei größeren Feldern, etwa ab 60 000 Volt/cm, wird der Anstieg schwächer als quadratisch. Der Effekt scheint einer Sättigung zuzustreben. Abb. 3 zeigt die Wärmeabgabe als Funktion der Temperaturdifferenz Θ . Auch hier ergeben sich bei logarithmischer Auftragung Geraden mit der Steigung 2, d. h. Q_E ist auch proportional Θ^2 . Mit Wechselspannung ergaben sich meistens die gleichen Meßpunkte wie mit Gleichspannung. Eine Abhängigkeit von der Richtung des angelegten Feldes war nur ganz selten zu bemerken. Die elektrische Leitfähigkeit des benutzten Tetrachlorkohlenstoffs betrug etwa $\sigma = 6 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Das untersuchte *Hexan*⁸ hatte eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Effekt zeigte bei nicht zu großen Feldstärken gleiche Abhängigkeit von E

⁶ E. BÜLTMANN, Diplomarbeit Münster 1948.

⁷ E. W. BECKER, Z. Naturforschg. **2 a**, 297 [1947].

⁸ Sonderanfertigung der Firma Merck, für die wir besonders danken möchten.

Abb. 1. Q_E als Funktion von E (Tetrachlorkohlenstoff).Abb. 3. Q_E als Funktion von θ (Tetrachlorkohlenstoff).Abb. 2. Q_E als Funktion von E in logarithmischer Darstellung (Tetrachlorkohlenstoff).Abb. 4. Q_E als Funktion von E (Chloroform).

und Θ wie bei Tetrachlorkohlenstoff. Die Werte von Q_E bei gleicher Temperaturdifferenz und Feldstärke liegen höher als bei Tetrachlorkohlenstoff. Gleich- und Wechselspannung ergaben gleiche Meßwerte.

*Cyclo-Hexan** hat ein besonders gutes Isolationsvermögen. Seine Leitfähigkeit betrug $0,5 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die quadratische Abhängigkeit von E und Θ ist wiederum bei nicht zu großen Feldstärken erfüllt, aber nur bei Wechselspannung. Die Messungen mit Gleichspannung zeigen einen gänzlich anderen Verlauf. Über sie wird weiter unten noch berichtet werden.

Ähnlich verhält sich *Toluol* bei Wechselspannung. Der Wärmeübergang nimmt anfangs quadratisch mit der Feldstärke zu. Die elektrische Leitfähigkeit betrug $7 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Einen ganz anderen Kurvenverlauf zeigt *Chloroform* (Abb. 4). Hier sind die Effekte um fast eine Zehnerpotenz größer als bei Tetrachlorkohlenstoff. Sie erreichen beinahe eine Sättigung, deren Wert annähernd proportional Θ ist. Die Wärmeabgabe Q_E nimmt schon bei kleinen elektrischen Feldern so stark zu, daß der quadratische Anstieg nicht nachprüfbar war. Wechselspannung ergab fast die gleichen Meßwerte wie Gleichspannung. Gewisse Schwankungen traten auf. Das mag davon herrühren, daß Chloroform sich leicht an der Luft zersetzt. Es leitet relativ gut, um Zehnerpotenzen besser als die anderen untersuchten Flüssigkeiten, daher ließ sich mit der vorhandenen Apparatur die Leitfähigkeit nicht messen, die Entladung ging zu schnell.

Bei *Äther* war die Entladung etwas langsamer, aber immerhin doch so schnell, daß sie mit der vorhandenen Apparatur nicht meßbar war. Der Kurvenverlauf des Wärmeübergangs ist analog dem bei Chloroform. Die Sättigung ist auch hier deutlich, wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei Chloroform; die Sättigungswerte sind ebenfalls linear von der Temperaturdifferenz Θ abhängig. Die Messungen mit Wechselspannung fallen im allgemeinen recht gut mit den Gleichspannungsmessungen zusammen, doch schwankten gerade bei Chloroform und Äther die Messungen von Probe zu Probe. Geringste Spuren von Verunreinigungen beeinflussten den Wärmeübergang stark.

* Dankenswerterweise von den Chemischen Werken Hüls mehrfach destilliert zur Verfügung gestellt.

⁹ H. SENFTLEBEN, Z. angew. Phys. 3, 361 [1951]; 5, 267 [1953].

Diskussion der Ergebnisse

Vor einer Behandlung der oben beschriebenen Ergebnisse muß zunächst auf die an Gasen beobachteten Tatsachen und ihre Deutung eingegangen werden. In der mehrfach zitierten Arbeit³ wird von den Gleichungen für den Wärmetransport bei freier, d. h. rein thermischer Strömung ausgegangen. Die bei dieser Strömung bewährte Methode der Herleitung der den Wärmetransport quantitativ darstellenden Gleichungen⁹ wurde auf den Fall übertragen, daß zum thermischen ein elektrischer Auftrieb hinzutritt, hervorgerufen durch die Feldeinwirkung an verschiedenen erwärmten Stellen des Gasstroms. Diese Überlegungen führten zu der Gleichung

$$Nu_{el} = \text{const} \cdot Gr \cdot Pr \cdot V (1 + c V), \quad (1)$$

oder mit eingesetzten Zahlenwerten

$$Nu_{el} = 0,0034 \cdot Gr \cdot Pr \cdot V (1 + 0,00008 V). \quad (2)$$

Nu , Pr und Gr sind Kennzahlen, wie sie in der Wärmetheorie häufig und zweckmäßig verwandt werden¹⁰. V ist eine neue Kennzahl, die — als Verhältnis des elektrischen zum thermischen Auftrieb — eine anschauliche physikalische Bedeutung hat. Diese Gleichungen stellen alle Versuchsergebnisse bei vielen ganz verschiedenartigen Gasen dar. Dabei variiert die Größe $Gr \cdot Pr \cdot V$ über einen Bereich von 3 Zehnerpotenzen (Abb. 5).

Bei der Ableitung der obigen Gleichungen für den Wärmeübergang in Gasen ist nirgends benutzt worden, daß das wärmetransportierende Medium ein Gas ist. Also ist zunächst zu erwarten, daß die Gleichungen auch für Flüssigkeiten gelten, jedenfalls insoweit, als die für die wirksame Temperaturdifferenz ΔT benutzten Reihenentwicklungen³ ausreichen. Dies ist nicht sicher, da bei Flüssigkeiten Gr , Pr und V wesentlich größer sind als bei Gasen und dadurch die vom Feld bewirkte Zunahme des Wärmetransportes (Q_E) schon bei niedrigen Feldstärken Werte erreicht, die bei Gasen erst bei sehr hohen Feldstär-

¹⁰ Nu (Nusselt) $= Q / \pi L \lambda (T_r - T_0)$,
 Gr (Grashof) $= g \beta l^3 (T_r - T_0) / \eta^2$,
 Pr (Prandtl) $= c_p \eta / \lambda$,
 $V = \frac{1}{2} E^2 \left(- \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right) / g \beta g l$.

Hier bedeutet: λ Wärmeleitvermögen, η Innere Reibung, c_p Spezifische Wärme, β Ausdehnungskoeffizient, ϱ Dichte, L Länge des Zylinders, l Durchmesser des Zylinders, T_r Temperatur des Zylinders, T_0 Außentemperatur, E Elektr. Feldstärke, κ Elektr. Suszeptibilität.

ken auftreten. Die Strömung in Flüssigkeiten ist, wie schon früher erwähnt, schon bei mäßig starken Feldern so groß, daß Wirbel auftreten. Diese Wirbel setzen die Temperaturdifferenz ΔT durch Ausgleich zwischen den wärmeren und kühleren Zonen herab. Ursache der Wirbel ist die thermische Strömung (gegeben durch $Gr \cdot Pr$) und die elektrische Zusatzströmung (gegeben durch $Gr \cdot Pr \cdot V[1 + cV]$). Der

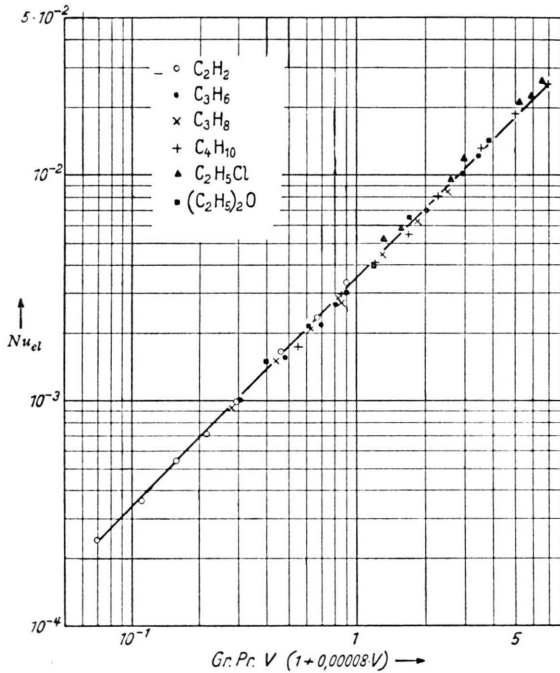


Abb. 5. Nu_{el} in Abhängigkeit von $Gr \cdot Pr \cdot V(1 + 0,00008 V)$ mit logarithmischer Koordinatenteilung; ——— berechnet nach Gl. (2).

einfachste mathematische Ansatz, der diese physikalischen Bedingungen erfüllt, ist

$$\Delta T = \frac{\Delta T_{\text{Gas}}}{1 + c_1 Gr \cdot Pr + c_2 Gr \cdot Pr \cdot V(1 + cV)}.$$

wobei $\Delta T_{\text{Gas}} = \text{const}(T_r - T_0)(1 + cV)$ ist.

Damit wird

$$\Delta T = \text{const} \frac{(T_r - T_0)(1 + cV)}{1 + c_1 Gr \cdot Pr + c_2 Gr \cdot Pr \cdot V(1 + cV)}.$$

Setzt man dies für ΔT in die von SENFTLEBEN und BÜLTMANN benutzten Überlegungen ein, so erhält die Gleichung für den Wärmeübergang in Flüssigkeiten die Form

$$Nu_E = \text{const} \frac{Gr \cdot Pr \cdot V(1 + cV)}{1 + c_1 Gr \cdot Pr + c_2 Gr \cdot Pr \cdot V(1 + cV)}. \quad (3)$$

Aus den Messungen an Gasen ist bereits $\text{const} = 0,0034$ und $c = 0,00008$ bekannt. Die Konstanten

c_1 und c_2 lassen sich leicht aus einigen Meßwerten berechnen. Es ergeben sich als Mittelwerte $c_1 = 10$ und $c_2 = 0,002$. Damit wird nun

$$Nu_E = \frac{0,0034 \cdot Gr \cdot Pr \cdot V(1 + 0,00008 V)}{1 + 10 Gr \cdot Pr + 0,002 Gr \cdot Pr \cdot V(1 + 0,00008 V)}. \quad (4)$$

Diese Gleichung verlangt Gültigkeit für alle *Flüssigkeiten und Gase*.

Bei kleinen Werten von Gr , Pr und V ist Nu_E annähernd gleich $\text{const} \cdot Gr \cdot Pr \cdot V$, d. h. in normalen Variablen (vgl. Anm. ¹⁰) geschrieben: Q_E ist proportional dem Quadrat der Feldstärke (E^2) und dem Quadrat der Temperaturdifferenz (Θ^2), in bester Übereinstimmung mit den Messungen (vgl. Abb. 1, 2 und 3). Weiter geht aus der letzten Gleichung hervor, daß mit größer werdender Feldstärke, d. h. wachsendem V , die Abhängigkeit vom Felde immer geringer wird, d. h. daß der Effekt einer Sättigung zustrebt. Dies entspricht auch den oben erwähnten Beobachtungen. Auch die aus den Messungen folgende Abhängigkeit des Sättigungswertes von der Temperaturdifferenz Θ geht aus Gl. (4) ohne weiteres hervor. Der Sättigungswert von Nu_E bei sehr großen Feldern ist die Konstante $0,0034/0,002 = 1,7$. Nach der Definition von Nu folgt sofort daraus, daß Q_E (Sättigung) dann proportional Θ sein muß. Gerade das wurde aber, wie oben erwähnt, beobachtet.

Gl. (4) stellt also allgemein den Verlauf der Messungen gut dar. Daß diese Übereinstimmung von Messung und Berechnung über alle erreichbaren Bereiche der Variablen quantitativ ist, zeigt am einfachsten Abb. 6. In ihr ist in doppeltlogarithmischem Maßstab als Abszisse

$$\frac{Gr \cdot Pr \cdot V(1 + 0,00008 V)}{1 + 10 Gr \cdot Pr + 0,002 Gr \cdot Pr \cdot V(1 + 0,00008 V)}$$

und als Ordinate Nu_E aufgetragen. Für die einzelnen früher genannten Flüssigkeiten wurden für verschiedene Feldstärken und Temperaturdifferenzen die zugehörigen Gr -, Pr -, V - und Nu_E -Werte ausgerechnet¹¹ und eingetragen. Man sieht, daß die Meßpunkte gut auf einer unter 45° geneigten Geraden liegen, wie es Gl. (4) verlangt¹². Selbst die Sättigungswerte des Äthers werden durch die Gl. (4) gut

¹¹ Bei Flüssigkeiten erreicht Q_E , d. h. die vom Draht im Feld zusätzlich abgegebene Wärmemenge schon bei relativ kleinen Feldstärken große Werte. Durch die starke Kühlwirkung besteht nicht mehr die ursprüngliche Temperaturdifferenz $\Theta = T_r - T_0$. Die neue Temperaturdifferenz Θ_{W} läßt sich aber durch eine Hilfseichung unschwer bestimmen.

beschrieben. Eingetragen sind auch Meßergebnisse an Gasen. Diese liegen zwanglos auf der Verlängerung der für Flüssigkeiten gefundenen Geraden. Der Ordinatenabschnitt ist hier 0,0032 in guter Übereinstimmung mit dem Wert 0,0034, den SENFTLEBEN und BÜLTMANN für Gase fanden. Damit ist gezeigt, daß Gl. (4) universelle Gültigkeit für Flüssigkeiten und Gase besitzt. *Aus ihr kann für jedes beliebige Gas und jede Flüssigkeit, soweit sie genügend isoliert (Leitfähigkeit $\sigma < 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), der Wärmeübergang im elektrischen Feld berechnet werden.*

ist, so daß die obige Gleichung mit den hier benutzten Bezeichnungen lautet

$$Nu_E = f(Gr \cdot Pr \cdot V). \quad (6)$$

Ein Vergleich mit Gl. (3) oder (4) zeigt, daß diese Beziehung nur bei kleinen Werten der Variablen erfüllt ist, denn nur für solche gilt

$$Nu_E = \text{const} \cdot Gr \cdot Pr \cdot V.$$

Sobald aber die elektrische Zusatzströmung stärker wird, und das ist bei Flüssigkeiten schon bei gerin-

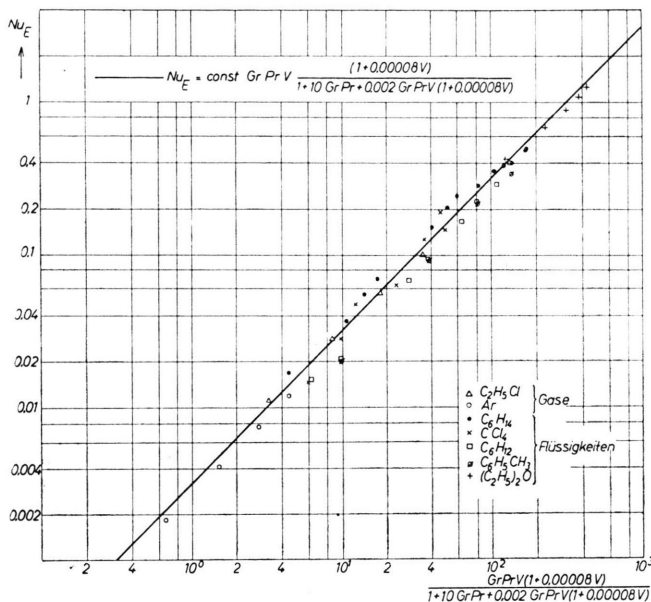


Abb. 6. Zusammenfassende Darstellung von Berechnung und Messungen des Wärmetransports im elektrischen Feld für Flüssigkeiten und Gase.

Über die Frage des Einflusses elektrischer Felder auf den Wärmeübergang in Flüssigkeiten liegt eine Untersuchung von KRONIG und SCHWARZ⁴ vor. Sie schließt an frühere Arbeiten an, in denen auf Grund von Ähnlichkeitsbetrachtungen die Beziehung

$$Nu_E = f(El \cdot Pr) \quad (5)$$

abgeleitet wurde, wobei El eine neue Kennzahl bedeutete. Über die Form der Funktion f konnte nichts ausgesagt werden. Ein Vergleich der Definitionsgleichungen für El und der oben benutzten für V (Anm.¹⁰) zeigt, daß bis auf einen unwesentlichen konstanten Faktor

$$El = Gr \cdot V$$

gen Temperaturdifferenzen und Feldern der Fall, sind die Voraussetzungen, unter denen Gl. (5) abgeleitet wurde, nicht mehr erfüllt, und es ist darum zu verstehen, daß die von AHSMANN und KRONIG¹³ ausgeführten Messungen sich nicht oder nur sehr ungenau ihrer Gleichung fügen und vor allem, daß sich bei ihnen kein kontinuierlicher Übergang zu den an Gasen ausgeführten Messungen zeigt. Gl. (6) muß eben für Flüssigkeiten die Form

$$Nu_E = f(Gr \cdot Pr, V)$$

haben und wird in dieser Form, wenn man die Funktion f entsprechend Gl. (4) wählt, allen Messungen an Gasen und Flüssigkeiten gerecht.

¹² Die Messungen an Chloroform sind nicht eingetragen. Hier beeinflussen die Dissoziationsprodukte und die relativ große Leitfähigkeit den Wärmeübergang zu stark. Diese Tatsache wurde auch von AHSMANN und KRONIG¹³ festgestellt.

¹³ Darauf weisen AHSMANN und KRONIG selbst hin: Appl. Sci. Res. A 2, 235 [1950]; A 3, 83 [1951].

Weitere Beobachtungen über die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf den Wärmeübergang in Flüssigkeiten

Im Vorangegangenen wurde einige Male darauf hingewiesen, daß nicht bei allen untersuchten Flüssigkeiten die Meßergebnisse für Gleich- und Wechselstrom übereinstimmen. Aus der Art, wie sich der Galvanometeraussschlag bei Verwendung von Gleichspannung einstellt, geht deutlich hervor, daß es sich hier um die Überlagerung von 2 Effekten handelt. Einmal ist es der im Vorstehenden besprochene Strömungseffekt, der einer Zunahme des Wärmeübergangs entspricht; ihm überlagert ist ein entgegengesetzt gerichteter Einfluß, dem eine Abnahme des Wärmeübergangs entspricht. Im allgemeinen ist dieser zweite Effekt klein gegenüber dem Strömungs-

effekt, doch ist er bei geeigneter Versuchsanordnung deutlich und reproduzierbar nachzuweisen. Eine physikalische Deutung erscheint zur Zeit schwierig. Alle Einflüsse, die durch nie ganz zu vermeidende Beimischungen, Ionenbildung usw. denkbar sind, würden eine Vergrößerung des Wärmetransportes bewirken, während dieser zweite Effekt einer Verkleinerung entspricht. — Zur Zeit sind weitere Untersuchungen im Gange, die die Ursachen des beschriebenen Effektes klären sollen.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch ein Assistentenstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, der wir dafür zu großem Dank verpflichtet sind. Die Untersuchungen wurden in den Chemischen Werken Hüls durchgeführt. Der Werksleitung, vor allem Herrn Direktor Professor Dr. BAUMANN, danken wir für die großzügige Unterstützung.

Herstellung von Kristallen aus zersetzlichen Verbindungen*

Von Albrecht Fischer

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen
(Z. Naturforschg. 13 a, 105—110 [1958] ; eingegangen am 2. Januar 1958)

Herrn Professor Dr. L. BERGMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

Kristalle mit gemischt homöo-heteropolarer Bindung zersetzen sich bereits bei Temperaturen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes. Es wird ein Graphitrohrföfen für 40 kVA angegeben, der ein sicheres Arbeiten bis 2500 °C unter Drucken bis zu 150 atü gestattet und das Schmelzen zersetzlicher Kristalle ermöglicht. Auch tiegelfreies Schmelzen unter Hochdruck (Kuppenschmelzmethode) ist möglich. Einige vorläufige Ergebnisse werden mitgeteilt.

Zahlreiche als Halbleiter und Phosphore interessierende binäre Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen vor Erreichung ihres Schmelzpunktes, wodurch die Herstellung von Kristallen aus der Schmelze sehr erschwert wird und bisher nur die in mancher Hinsicht unbefriedigende Kristallzüchtung aus der Dampfphase Bedeutung hatte. Im folgenden werden Verfahren und Vorrichtungen beschrieben, die es gestatten, solche Kristalle trotz ihrer Zersetzlichkeit aus der Schmelze zu gewinnen.

Bekämpfung der Zersetzlichkeit anorganischer Kristalle

Eine Übersicht über die binären Verbindungen vom Typ AB unter Benutzung des Ionen- oder Atom-

bindungsanteils als Ordnungsprinzip¹ zeigt, daß in der Regel nur Kristalle mit hohem Ionenbindungsanteil (größer als 50 bis 60%) und Kristalle mit hohem homöopolarem Bindungsanteil (größer als 80 bis 90%) bei normalem Druck unzersetzt schmelzbar sind, während sich Kristalle mit überwiegend gemischter Bindung beim Erhitzen vor Erreichen des Schmelzpunktes zersetzen. Da Einzelmoleküle dieser Verbindungen (z. B. ZnS) sehr instabil sind, handelt es sich um Zersetzung, wenngleich oft durch Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte an kälteren Stellen des Gefäßes der Eindruck einer Sublimation entsteht.

Insbesondere besitzen die in diamantähnlichen Gitterstrukturen kristallisierenden, überwiegend homöopolar gebundenen Kristalle² aus leichten Ele-

* Vorgetragen auf der Physikertagung in Heidelberg 1957, s. a. Phys. Verh. 8, 204 [1957]. Teil-Auszug aus A. FISCHER, Dissertation über Elektrolumineszenz, Gießen 1957. Jetzige Anschrift des Verfassers: General Electric Co., Large Lamp Dpt., Cleveland, Ohio.

¹ Vgl. L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York 1948.

² Vgl. H. WELKER, Ergebn. exakt. Naturwiss. 29 [1956].