

# Neue Seignette-Elektrika

Autor(en): **Busch, Georg**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **11 (1938)**

Heft IV

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110854>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Neue Seignette-Elektrika

von Georg Busch (E.T.H. Zürich).

(16. III. 38.)

*Zusammenfassung.* An den Kristallen der Salze  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  wird durch Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften Seignette-Elektrizität in der Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse nachgewiesen. Die oberen Curie-Punkte liegen bei  $115^\circ$  bzw.  $91^\circ$  absoluter Temperatur. Die Maximalwerte der Dielektrizitätskonstanten sind 47500 bzw. 36500. Die Polarisation zeigt Sättigung und erreicht dabei Werte bis  $4,3 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $5,0 \cdot 10^{-6}$  Coul/cm<sup>2</sup>. Die  $a$ -Achse ist para-elektrisch. — Die Salze  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  sind para-elektrisch und erleiden eine Umwandlung bei ca.  $155^\circ$  bzw.  $220^\circ$  abs. Temperatur.

### I. Einleitung.

Seit der Entdeckung der merkwürdigen dielektrischen Anomalien in Seignette-Salz-Kristallen durch ANDERSON<sup>1)</sup> und CADY<sup>2)</sup> und den ersten Untersuchungen von VALASEK<sup>3)</sup> ist eine grosse Zahl experimenteller und teilweise theoretischer Arbeiten über die dielektrischen, piezo- und pyroelektrischen, optischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften dieser Substanz entstanden<sup>4) 5)</sup>. Die Erscheinungen, die durch den Begriff der Seignette-Elektrizität zusammengefasst werden, sind damit in experimenteller Hinsicht qualitativ und in den meisten Fällen auch quantitativ bekannt und gesichert.

Vom theoretischen Standpunkt aus stehen allerdings noch verschiedene Fragen offen, abgesehen davon, dass zur Erklärung der Seignette-Elektrizität prinzipiell verschiedene Wege begangen worden sind. Während JAFFÉ<sup>6)</sup> versucht, die seignette-elektrischen Effekte durch strukturelle Umwandlungen im Gebiete der Curie-temperaturen im Sinne einer Polymorphie zu erklären, gründen die übrigen Theorien<sup>7) 8)</sup> auf der Hypothese permanenter Dipole, welche im Kristallgitter mehr oder weniger frei beweglich sind und sich bei hinreichend hohen Temperaturen ähnlich einer Dipolflüssigkeit verhalten. Unterhalb des oberen Curie-Punktes sind die Dipole bereichsweise spontan bis zur Sättigung polarisiert, was in Analogie zur Weiss'schen Hypothese für den ferromagnetischen Fall, für die Existenz eines inneren orientierenden Feldes spricht. Während das Auftreten des oberen Curie-Punktes in seignette-

elektrischen Substanzen durch sinngemässe Übertragung der Vorstellungen, die dem Ferromagnetismus zugrunde liegen, verständlich wird, sind zur Erklärung des unteren Curie-Punktes weitere Annahmen nötig. Offenbar sind bei sehr tiefen Temperaturen alle Dipole im Kristallgitter festgeklemmt und liefern daher zur gesamten Polarisierung keinen Beitrag durch Orientierung. Dafür sprechen durchaus die kleinen Werte der Dielektrizitätskonstanten, die man beim Seignettesalz unterhalb des unteren Curie-Punktes festgestellt hat. Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl der frei beweglichen Dipole stark zu und erreicht bei hohen Temperaturen einen konstanten Wert. Dieser Vorgang muss sich zwingendermassen in der Temperatur-Abhängigkeit der spontanen Polarisierung bemerkbar machen. Leider bestehen hierüber noch keine zuverlässigen Beobachtungen.

Formal lassen sich die seignette-elektrischen Erscheinungen durch die geeignet modifizierten Theorien der Para-Elektrizität und des Para- und Ferro-Magnetismus erfassen, wobei in qualitativer Hinsicht überraschend gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung besteht. Es lassen sich jedoch gewisse Spekulationen über Fragen von grundlegender Bedeutung nicht umgehen. So ist es z. B. noch keineswegs zweifelsfrei entschieden, welcher Art die Dipole des Seignette-Salzes sind, die die abnorm hohe Polarisierbarkeit dieser Kristalle zur Folge haben, obschon verschiedene Argumente dafür sprechen, dass die Kristallwasser-Moleküle die Träger der Dipole sind. Eine Entscheidung auf Grund der für sie berechneten Dipol-Momente ist schwer möglich, da die Voraussetzungen, auf welche sich diese Berechnungen stützen, unsicher sind. Diese enthalten u. a. auch Annahmen über die Beweglichkeit der Dipole, d. h. über die Zahl der Einstellungsmöglichkeiten in einem elektrischen Feld und über die Art der Behinderung durch Gitterkräfte, welche nicht als genügend sichergestellt angesehen werden können. In quantitativer Hinsicht darf daher zum vornherein nicht allzuviel erwartet werden.

Für die Befestigung und Verfeinerung der heutigen Vorstellungen über das Wesen der Seignette-Elektrizität wäre die Ausfüllung verschiedener Lücken im experimentellen Material ausserordentlich wünschenswert. So ist z. B. die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten bei Zentimeter-Wellen noch völlig ungeklärt. Vollständig unerforscht ist das Verhalten namentlich im langwelligen Ultrarot. Dies ist für eine genaue Diskussion der dielektrischen Phänomene sehr von Nachteil, da man bei der Berücksichtigung des Ultrarot-Anteiles auf blosser Schätzungen angewiesen ist. Vor allem wäre die Untersuchung der von STAUB<sup>9)</sup> berechneten

starken Verschiebung der Reststrahl-Wellenlängen beim Überschreiten der Curie-Punkte von grundlegender Bedeutung. Auch der Verlauf der spezifischen Wärme des Seignette-Salzes am unteren Curie-Punkt ist noch unbekannt.

Ein weiterer Umstand hat bei der Bearbeitung der Probleme der Seignette-Elektrizität aus verschiedenen Gründen stets erschwerend gewirkt. Seignettesalz war bisher der einzige Körper, der die nach ihm benannten auffälligen elektrischen Anomalien zeigt. Es wurde daher der Versuch unternommen, auf Grund der bestehenden Vorstellungen *neue*, womöglich strukturell einfachere Kristalle zu finden, welchen ebenfalls die charakteristischen Merkmale der Seignette-Elektrizität aufweisen. In einer früheren Mitteilung<sup>10)</sup> wurde über die Entdeckung der gesuchten Effekte an Kristallen des primären Kaliumphosphates ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) und somit der ersten *anorganischen* Substanz berichtet. Es handelte sich dabei nur um eine vorläufige Messung an unvollkommenem Untersuchungsmaterial, so dass sie durch die vorliegenden Untersuchungen als überholt zu betrachten ist. Diese erstrecken sich ausser auf das primäre Kaliumphosphat auch auf die entsprechenden isomorphen Ammonium- und Arsensalze  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ .

**Tabelle 1.**

*Zusammenstellung der bisher untersuchten physikalischen Eigenschaften.*

Eigenschaft	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	Lit.
Molekulargewicht	136,14	180,05	158,98	115,07	
Dichte	2,338	2,867 2,851	2,311	1,803 1,779	
Zahl der Mol./cm <sup>3</sup>	$10,3 \times 10^{21}$	$9,56 \times 10^{21}$	$8,73 \times 10^{21}$	$9,41 \times 10^{21}$	
Schmelzpunkt	96 <sup>o</sup>	288 <sup>o</sup>	zerfällt	—	
Symmetrie	tetrag.	tetrag.	tetrag.	tetrag.	
Raumgruppe	$V_d^{12}$		$V_d^{12}$		
Achsenverhältnis $c/a$	0,938	—	1,002	—	
$a$	7,43		7,51	—	
Gitterkonstanten $\times 10^{-8}$		—		—	
$c$	6,97		7,53	—	
Brechungsindices $n_a$	1,5095	1,5674	1,5246	1,5766	
$n_c$	1,4684	1,5179	1,4792	1,5217	
Piezoelektrizität	—	—	pos.	—	12)
DK (Mischwerte)	31	> 31	—	—	13)
	17,93	22,66			14)

Über die bisher untersuchten und bekannten Eigenschaften der vier isomorphen Körper geben Tabelle 1 und Fig. 1 Auskunft.

Sämtliche Salze bilden prismatische tetragonal-skalenoedrische Kristalle, deren Symmetrieverhältnisse aus Fig. 1 hervorgehen. Entsprechend ihrer Symmetrie sind sie piezoelektrisch erregbar. Im Schema der piezoelektrischen Moduln sind nach VOIGT<sup>11)</sup> nur  $d_{14}$  und  $d_{25} = d_{36}$  von Null verschieden, d. h. die Kristalle können nur durch Schubkräfte erregt werden, wie es übrigens auch bei Seignettesalz der Fall ist. Über die Grösse der Moduln ist bis jetzt nichts bekannt; es ist lediglich an  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  von GIEBE und SCHEIBE<sup>12)</sup> qualitativ die Existenz der Piezoelektrizität nachgewiesen worden.

Die Dielektrizitätskonstanten sind von STEULMANN<sup>13)</sup> und von KELLER und LEHMANN<sup>14)</sup> für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  mittels der Immersionsmethode zu 31 bzw. 17,93 und  $> 31$  bzw. 22,66 be-

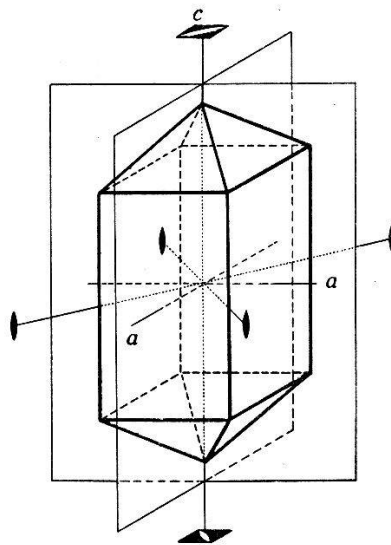


Fig. 1.

Raumgruppe  $V_d^{12}$ Symmetrie der Kristalle  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ .

stimmt worden. Da es sich dabei um Werte handelt, die durch Mittelung über alle Richtungen in den Kristallen entstehen, mussten die verhältnismässig hohen Werte auffallen. STEULMANN weist auch auf die Möglichkeit der Existenz von Dipolen in diesen Kristallen hin, ohne aber daraus weitere Konsequenzen zu ziehen. Über die Ammoniumsalze fehlen Messungen der DK ganz.

Röntgenographisch sind nur die Phosphorsalze von HASSEL<sup>15)</sup>, HENDRICKS<sup>16)</sup> und WEST<sup>17)</sup> untersucht worden.

## II. Beschaffung des Materials.

Die Kristalle sämtlicher Salze wurden aus wässrigen Lösungen gezüchtet. Das Ausgangsmaterial wurde z. T. fertig bezogen, z. T. selbst hergestellt, und zwar die Kalisalze aus Kaliumhydroxyd

und Phosphor- bzw. Arsensäure, die Ammoniumsalze aus Ammoniumcarbonat und den entsprechenden Säuren. Aus diesen Salzen wurden zwischen  $30^{\circ}$  und  $40^{\circ}$  C gesättigte Lösungen hergestellt und durch wiederholtes Filtrieren durch Nutschen aus gesintertem Glas mechanisch gereinigt. Darauf wurden die Lösungen bis zur Ausbildung eines Bodenkörpers in einem Thermostaten bei konstanter Temperatur stehen gelassen und dann bei derselben Temperatur in die Kristallisationsgefäße geschüttet. In diese wurde sodann ein an einem Haar befestigter Keim eingehängt. Die Kristallisation erfolgte bei allmählich sinkender Temperatur. Der Temperaturabfall konnte zwischen  $\frac{1}{10}^{\circ}$  bis  $3^{\circ}$  pro Tag praktisch kontinuierlich verändert werden und wurde am Anfang des Kristallisationsprozesses auf den minimalen Wert eingestellt. Mit zunehmender Grösse des Kristalles war eine schnellere Temperaturverminderung zulässig; immerhin dauerte das Wachstum eines einige  $\text{cm}^3$  grossen Kristalles etwa ein bis zwei Monate.

Der Kristall-Habitus kann in weiten Grenzen variiert werden. Aus einer Lösung der nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Salze entstehen unterhalb etwa  $90^{\circ}$  nadelartige Kristalle, die für unsere Zwecke sehr ungeeignet sind. Aus siedender Lösung ergeben sich jedoch gedrungene Prismen. Eine Ausnahme macht  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , das schon bei Zimmertemperatur kurzprismatische Kristalle liefert. Setzt man dagegen einen Überschuss an Lauge zu, so kristallisieren alle Salze in kurzen Prismen auch bei Zimmertemperatur, hingegen bei hohen Temperaturen in Nadeln. Je geringer der Laugenüberschuss ist, desto langgestrecktere Prismen entstehen.

Die früheren Untersuchungen an Seignettesalz sowie an Kaliumphosphat haben gezeigt, dass die Messergebnisse unter Umständen sehr stark durch die Beschaffenheit der Kristalle beeinflusst werden. Für die vorliegenden Messungen sind daher nur solche Kristallstücke verwendet worden, die in der Durchsicht vollständig klar erschienen und ohne fehlerhafte Stellen waren.

Als Elektroden wurden ausschliesslich im Vakuum aufgedampfte Goldbelege verwendet, da diese die zuverlässigsten Resultate zeigen.

Die zur Messung verwendeten Kristalle hatten eine Dicke von 0,1 bis 0,2 cm und eine Fläche von 0,2 bis 1,2  $\text{cm}^2$ , welche von den Elektroden stets vollständig bedeckt waren, um Randwirkungen auszuschliessen.

### III. Die Messapparatur.

1. Da die seignette-elektrischen Eigenschaften der neuen Substanzen erst bei Temperaturen auftreten, die nur mit flüssiger Luft zu erreichen sind, war die Konstruktion eines geeigneten Thermostaten notwendig. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der gebräuchlichen Einrichtungen für Temperaturen über Zimmertemperatur, d. h. mit automatisch geregelter Heizung; die Aussentemperatur ist hingegen die der flüssigen Luft.

Fig. 2 zeigt die Konstruktion des Apparates. Der Kristallträger  $T$  befindet sich in einem vollständig aus Kupfer gearbeiteten Gefäß  $B$  mit verschraubbarem Deckel. Der Mantel trägt die zur Temperaturregulierung dienende Heizwicklung  $W$ , deren Enden durch das Neusilberrohr  $N$  zu zwei Klemmen ausgeführt sind.

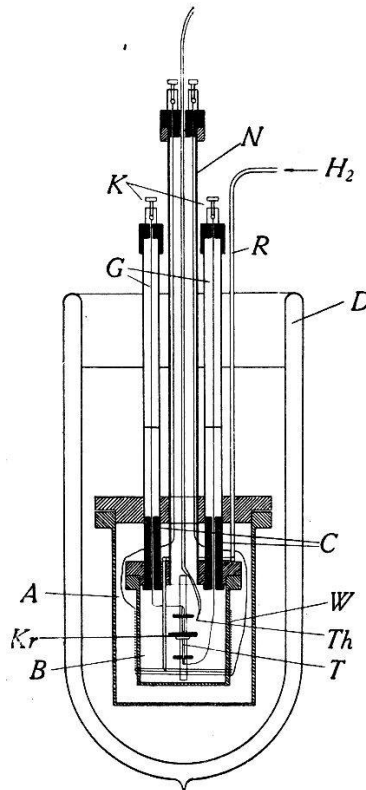


Fig. 2.

Thermostat für tiefe Temperaturen.

Das Rohr  $N$  ist in den Deckel des Gefäßes  $B$  eingelötet und dient als Aufhängung für den ganzen Apparat. Den Abschluss gegen die flüssige Luft im Dewargefäß  $D$  bildet das ähnlich wie  $B$  konstruierte Kupfergefäß  $A$ . Die Zuleitungen zu den Messelektroden laufen von den Klemmen  $K$  durch zwei Glasröhren  $G$  und zwei Cibanit-Isolatoren  $C$ . Am unteren Ende sind die Glasröhren in Kupferhülsen eingeschmolzen, welche in den Deckel des äusseren Gefäßes

eingelötet sind. Durch das dünne Kupferrohr  $R$  wird während der Messung dauernd getrockneter Wasserstoff in langsamem Strom geleitet, damit ein guter Temperatureausgleich zwischen Gefäßwand und Kristall gewährleistet ist.

Zur Temperaturmessung dient ein Kupfer-Konstantan Thermoelement, dessen eine Lötstelle sich in unmittelbarer Nähe des Kristalles befindet, während die zweite in schmelzendes Eis taucht. Das Thermoelement wurde durch Vergleich mit Pentan- und Dampfdruckthermometern geeicht. Die Thermospannung wird mit einem Kompensationsapparat ermittelt, womit die Temperatur auf  $0,1^{\circ}$  genau angegeben werden kann.

Dieselbe Vorrichtung dient gleichzeitig zur Regelung der Temperatur auf einen konstanten Wert. Als Nullinstrument dient ein Spiegelgalvanometer, dessen Lichtzeiger auf eine Photozelle fällt, welche in der bekannten Toulon-Schaltung angeordnet ein Relais steuert, welches den Heizstrom ein- und ausschaltet. Als Thyatron wird eine gasgefüllte Philips-Triode 4686 verwendet. Dieser Thermostat gestattet die Innehaltung jeder beliebigen Temperatur zwischen dem Siedepunkt der flüssigen Luft und Zimmertemperatur mit einer Genauigkeit von etwa  $0,2^{\circ}$  entweder automatisch oder durch fortwährende feine Regulierung des Heizstromes.

2. Die Polarisierung bei kleinen Feldstärken, d. h. bis 50 Volt/cm wurde mit Hilfe eines ballistischen Galvanometers gemessen. Innerhalb des interessanten Temperaturgebietes ist die Leitfähigkeit der Kristalle so gering, dass die Umschaltung von Ladung auf Entladung ohne weiteres von Hand vorgenommen werden kann. Bei diesen Feldstärken machen sich auch keine Anomalien in Form von Rückstandsbildungen bemerkbar.

Für hohe Feldstärken, bis 3000 Volt/cm, welche bereits eine Sättigung der Polarisierung bewirken, wurde ebenfalls ein ballistisches Galvanometer verwendet, jedoch in einer von VALASEK<sup>3)</sup> angegebenen Anordnung. Diese gestattet, die Spannung in Stufen von 30 Volt von 0 bis +300 Volt, zurück bis 0, -300 und wieder auf 0 zu verändern.

3. Um Störungen der Messungen durch allfällige Raumladungen in den Kristallen auszuschließen, wurde eine Kapazitätsmessbrücke für Tonfrequenzen konstruiert, die nach dem Prinzip von SCHERING arbeitet und durch Fig. 3 in Verbindung mit den zugehörigen Instrumenten dargestellt ist.

Zwei Zweige sind verlustarme Drehkondensatoren  $C_1$  und  $C_2$  von 500 pF Maximalkapazität, wovon  $C_1$  auf 0,5 pF genau geeicht



ist. Die beiden anderen Zweige sind bis 15 Watt belastbare Karbowid-Widerstände  $R_3$  und  $R_4$  von je 10000 Ohm. Parallel zu  $R_3$  liegt ein veränderlicher Kondensator  $C_3$  von 1000 pF Maximalkapazität für den Phasenabgleich.

Zur Bestimmung der  $DK$  des Kristalles wird die Kapazität  $C_x$  der aus ihm geschnittenen Platte ermittelt und durch die nach der Formel  $C_0 = F/4\pi d$  berechnete Kapazität des durch die Elektroden des Kristalles allein gebildeten Kondensators dividiert.  $C_x$  ergibt sich als Differenz  $\Delta C$  zweier Werte  $C_1'$  und  $C_1''$  des Messkondensators  $C_1$ , für welche die Brücke ohne bzw. mit zugeschalteter Versuchskapazität  $C_x$  im Gleichgewicht ist.

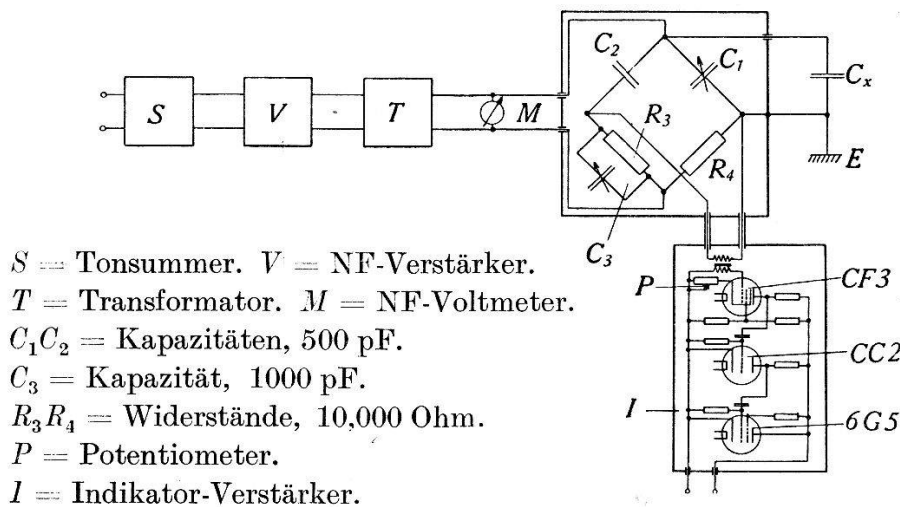


Fig. 3.

Kapazitäts-Messbrücke mit Zubehör.

Innerhalb des seignette-elektrischen Gebietes erreichen die Kristallkondensatoren Kapazitätswerte bis 10000 pF und darüber. Um diese Beträge trotzdem mit derselben Anordnung messen zu können, wurde zu  $C_x$  eine genau gemessene Kapazität  $C_s = 390,0$  pF in Serie geschaltet und mit der Brücke die Kapazität der beiden in Serie geschalteten Kondensatoren gemessen.  $C_x$  wird dann aus der Formel  $C_x = C_s \Delta C / (C_s - \Delta C)$  berechnet. Dabei sinkt allerdings die Messgenauigkeit, denn der relative Fehler  $\delta C_x$ , mit welchem  $C_x$  maximal behaftet ist, berechnet sich zu

$$\delta C_x / C_x = (C_s + \Delta C) / (C_s - \Delta C) \cdot \delta \Delta C / \Delta C,$$

wobei  $\Delta C$  mit einer relativen Genauigkeit von etwa 1% angegeben werden kann. Mit  $C_x \sim 10000$  pF ergibt sich  $\Delta C_{x_{\max}} \sim 380$  pF und damit ein grösster relativer Fehler von

$$(\delta C_x / C_x)_{\max} \sim 8\%.$$

Als Wechselstromquelle dient ein Überlagerungstonsummer für Frequenzen von 50—10000 Hertz mit angeschlossenem Niederfrequenzverstärker von 20 Watt Ausgangsleistung. Die Frequenzskala wurde vor der Messung durch Vergleich mit Stimmgabeln geeicht. Der Anschluss an die Brücke erfolgt über einen Transformator mit einem Übersetzungsverhältnis 1:20, auf dessen Sekundärseite die an die Brücke gelegte Spannung mit einem Tonfrequenz-Voltmeter gemessen wird. Diese Spannung ist der an der Versuchskapazität liegenden praktisch gleich, wenn diese unmittelbar parallel zu  $C_1$  geschaltet wird, da das Verhältnis der Effektivwiderstände der Kapazitäts- zu den Widerstandszweigen sehr hoch ist. Wird jedoch die Zuschaltung der Seriekapazität  $C_s$  nötig, dann muss die Spannung an den Klemmen von  $C_x$  gemessen werden. Dies geschieht mittels eines Röhrenvoltmeters, wie es schon in einer früheren Arbeit<sup>18)</sup> beschrieben wurde.

Zur Feststellung des Brückengleichgewichtes dient ein Verstärker, dessen Schaltprinzip ebenfalls aus Fig. 3 hervorgeht. Am Eingang befindet sich ein Niederfrequenz-Transformator 1:6, der die Steuerspannung für das Gitter der ersten Röhre liefert. Dies ist eine Exponential-Schirmgitterröhre, deren Verstärkungsfaktor bekanntlich sehr bequem durch Variation der Gittervorspannung geregelt werden kann. Die zweite Röhre ist eine normale Triode in Widerstandskoppelung. Die letzte Stufe ist eine der gebräuchlichen kleinen Kathodenstrahlröhren (magic tube), welche Spannungsfreiheit des Gitters sehr scharf festzustellen gestattet. Eine am Eingang des Verstärkers angelegte Wechselspannung von  $1/1000$  Volt wird bei voller Verstärkung noch deutlich wahrgenommen.

Die ganze Anordnung gestattet Kapazitäten bis 450 pF mit einer absoluten Genauigkeit von etwa 0,5 pF zu messen. Die kleinste verwendbare Spannung ist 1 Volt, die grösste 2000 Volt; die Frequenz kann von 100—10000 Hertz variiert werden. Bei einer mittleren Betriebsspannung von 100 Volt und einer Frequenz von 500 Hertz können Kapazitätsunterschiede von 0,1 pF noch deutlich festgestellt werden. Mit wachsender Frequenz und Spannung nimmt die Empfindlichkeit naturgemäss zu und umgekehrt.

4. Die innerhalb des seignette-elektrischen Gebietes auftretende elektrische Hysteresis wird in einer von SAWYER und TOWER<sup>19)</sup> angegebenen und in Fig. 4 dargestellten Weise beobachtet. Die bei  $S$  angelegte 50-periodige Wechselspannung wird über das Potentiometer  $R_1$  dem Transformator  $Tr$  zugeführt, welcher Spannungen bis 2000 Volt liefert. Die gesamte Spannung wird an die in Serie geschalteten Kapazitäten  $C_k$  und  $C$  gelegt.  $C_k$  ist der durch die Kristallplatte gebildete Kondensator und  $C$

ist eine genau gemessene Kapazität zwischen 0,02 und 0,1 mF.  $C$  wird stets viel grösser als  $C_k$  gewählt, was zur Folge hat, dass in jedem Moment praktisch die ganze Spannung am Kristall liegt. Diese wird mit einem statischen Voltmeter gemessen. An die  $x$ -Platten der Braun'schen Röhre wird mittels der Widerstände  $R_2 = 500000$  Ohm und  $R_3 = 80000$  Ohm ein Teil der an  $C_k$  liegenden Spannung gelegt, während die  $y$ -Platten mit den Belegen des Kondensators  $C$  verbunden sind. Die Braun'sche Röhre zeichnet daher horizontal die Spannung am Kristall und vertikal ein Mass für seine Ladung. Die Kurven werden photographiert und auf der Platte ausgemessen.

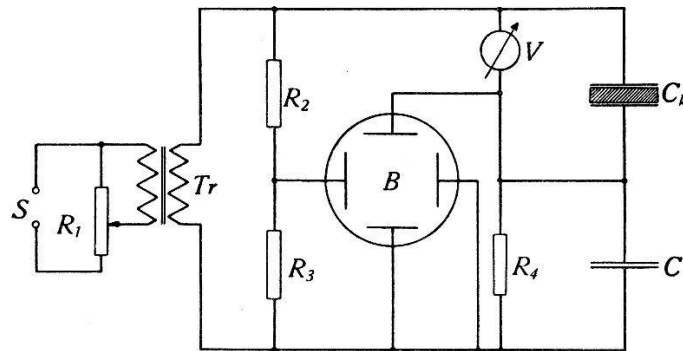


Fig. 4.

Schaltung zur Aufnahme von Hysteresis-Kurven. 50 Perioden.

#### IV. Die Ergebnisse.

##### A. Die Kali-Salze ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ und $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ).

1) Zur Untersuchung der beiden Hauptdielektrizitätskonstanten  $\epsilon_a$  und  $\epsilon_c$  wurde die Kapazität von Kristallplatten gemessen, welche senkrecht zu den kristallographischen Achsen  $a$  bzw.  $c$  geschnitten waren. Fig. 5 zeigt den Verlauf der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_c$  als Funktion der absoluten Temperatur in logarithmischem Masstab. Die Messung geschah mit Wechselspannung von 800 Perioden und einer Feldstärke von 200 Volt/cm bei fallender und bei steigender Temperatur. Für jeden Messpunkt wurde die Temperatur während ca. 15 Minuten konstant gehalten bzw. so lange, bis keine Änderung der Versuchskapazität mehr festzustellen war. Dies ist wegen der ausserordentlich starken Temperaturabhängigkeit der  $DK$  ein sehr scharfes Kriterium für Temperaturkonstanz. Beim Eispunkt,  $T = 273^\circ$  ist für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $\epsilon_c = 29,0$  und steigt mit fallender Temperatur ungefähr hyperbolisch bis zum Maximalwert  $\epsilon_c = 47500$  bei  $T = 114^\circ$ . Bis zu dieser Temperatur ist die  $DK$  unabhängig von Frequenz und Feldstärke. Bei weiterer Abkühlung sinkt  $\epsilon_c$  wieder, ist nun aber stark

abhängig von der Feldstärke und der Frequenz, wenn mit der Kapazitätsmessbrücke gemessen wird. Unterhalb der kritischen Temperatur erweist es sich ausserdem unmöglich, die Brücke völlig ins Gleichgewicht zu bringen, da sich hier, wie später gezeigt wird,

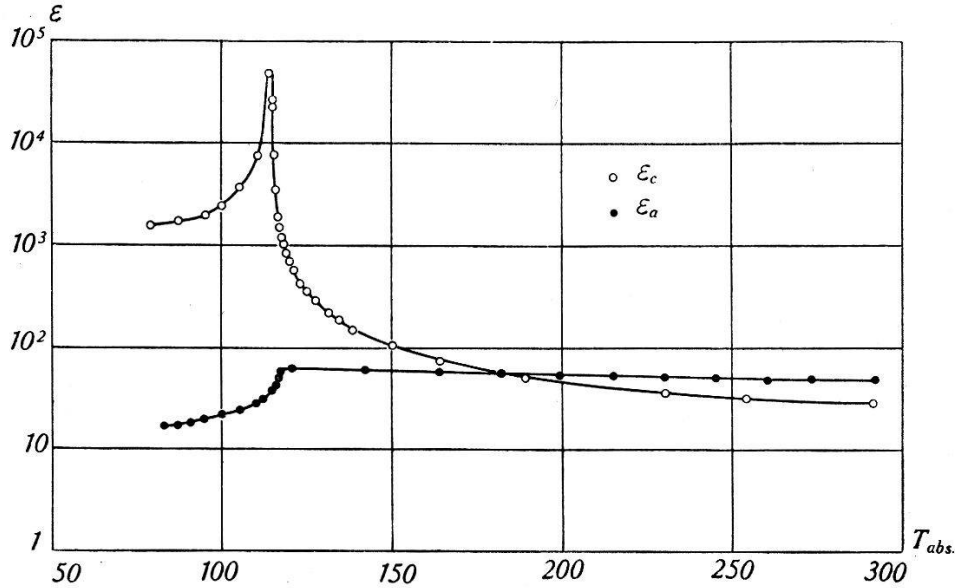


Fig. 5.

DK von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .  $E = 200 \text{ Voltcm}^{-1}$ .  $n = 800 \text{ sec}^{-1}$ .

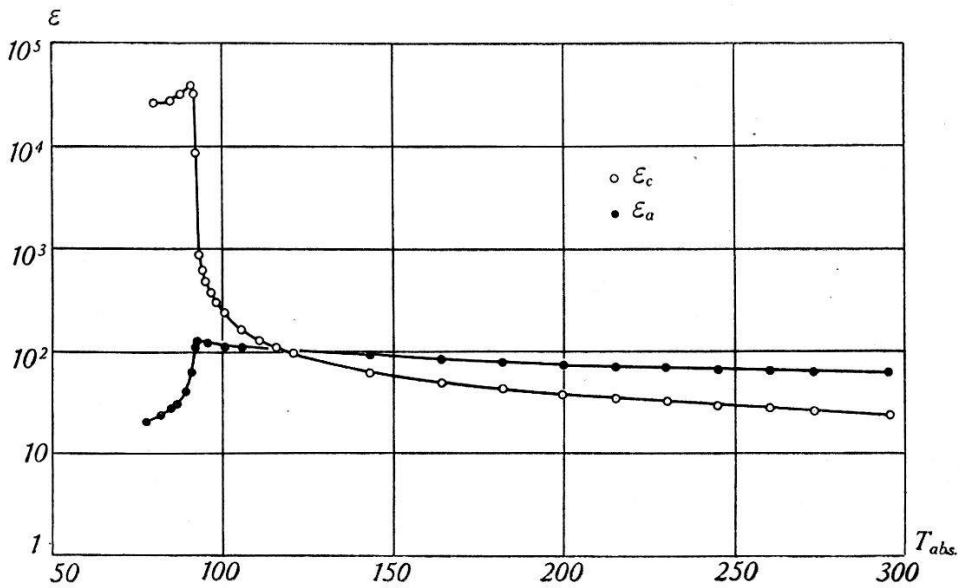


Fig. 6.

DK von  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ .  $E = 200 \text{ Voltcm}^{-1}$ .  $n = 800 \text{ sec}^{-1}$ .

*Hysteresis* dadurch bemerkbar macht, dass Oberschwingungen der zur Messung angelegten Wechselspannung auftreten. Zur Diskussion der Verhältnisse innerhalb des seignette-elektrischen Gebietes werden daher die Messungen mit der Brücke nicht verwendet.

Die entsprechenden und unter denselben Bedingungen vorgenommenen Messungen an  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  lieferten das in Fig. 6 dargestellte Ergebnis. Bei  $T = 273^\circ$  ist  $\varepsilon_c = 22,2$  und der bei  $T = 92^\circ$  angenommene Maximalwert beträgt 35600. Unterhalb dieser Temperatur schliesst das seignette-elektrische Gebiet an, mit etwas fallender  $DK$ .

Trägt man, wie dies in Fig. 7 geschehen ist, die reziproke Suszeptibilität

$$\frac{1}{\chi_c} = \frac{4\pi}{\varepsilon_c - 1}$$

als Funktion der Temperatur auf, so ergeben sich für beide Salze Kurven, die durch Extrapolation auf den Wert  $1/\chi = 0$  mit der  $T$ -Achse zum Schnitt gebracht werden können. Dies entspricht dem Curie-Weiss'schen Gesetz in der Form

$$\frac{1}{\chi} = c(T - \Theta).$$

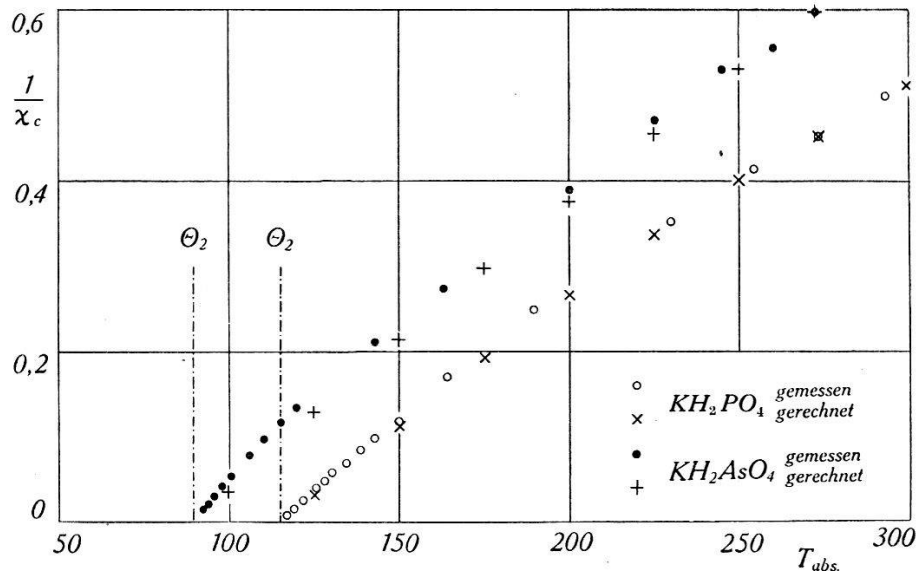


Fig. 7.

Temperatur-Verlauf der reziproken Suszeptibilität.

Die *Curie-Punkte* liegen demnach für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bei  $\Theta = 115^\circ$  und für  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  bei  $\Theta = 91^\circ$  abs. Temperatur. Nun zeigt sich aber, dass die eingezeichneten Punkte innerhalb des grossen Temperaturbereiches von den Curie-Punkten bis zur Zimmertemperatur nicht, wie zu erwarten wäre, auf einer Geraden liegen. Die Neigung der durch sie bestimmten Kurven wird mit wachsender Temperatur stetig geringer. Das Curie-Weiss'sche Gesetz gibt daher den wirklichen Verlauf der Suszeptibilität nicht richtig wieder. Im nächsten Abschnitt soll jedoch gezeigt werden, dass sich der gemessene Verlauf richtig interpretieren lässt, wenn die Langevin-Weiss'sche Theorie in sinngemässer Weise vervollständigt wird.

Bemerkenswert ist bei beiden Substanzen der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_a$ , d. h. in einer zur seignette-elektrischen Achse senkrecht stehenden Richtung. Die Fig. 8 gibt hiervon eine Darstellung. Für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ist  $\epsilon_a$  bei Zimmertemperatur 47,8, steigt bis  $120^\circ$  auf 62 und fällt dann steil ab auf Werte unter 20. Die Werte für  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  beginnen bei Zimmertemperatur mit 62,2, steigen auf 119 bei  $95,5^\circ$  und endigen ebenfalls unter 20. Zum Vergleich sind diese Kurven auch in den Fig. 5 und 6 logarithmisch eingetragen. Im Gegensatz zu der  $c$ -Achse ist die  $DK$  in der  $a$ -Richtung unabhängig von Frequenz und Feldstärke. In beiden Fällen erfolgt der Abfall der  $DK$  bei der Abkühlung im Gebiete der Curie-Punkte.

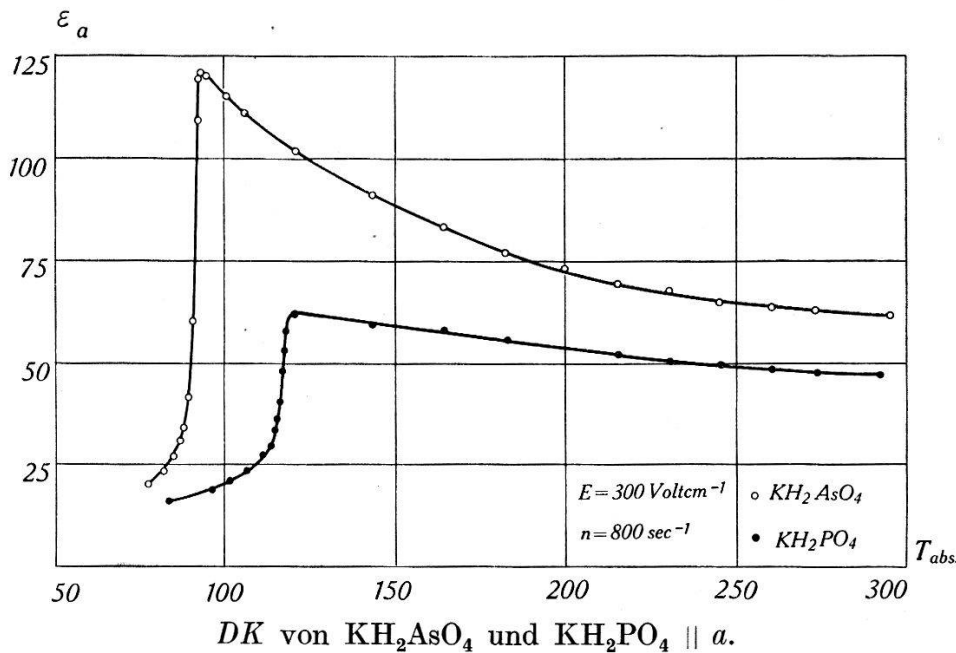


Fig. 8.

Obschon in der  $a$ -Richtung keine spontane Polarisierung und damit keine Seignette-Elektrizität auftritt, sprechen die relativ hohen Werte der  $DK$  und vor allem ihre starke Temperaturabhängigkeit für *Dipol*-Polarisation auch in dieser Richtung. Der Temperaturgang von  $\epsilon_a$  kann folgendermassen interpretiert werden. Bei tiefen Temperaturen sind die Dipole unbeweglich und man beobachtet im wesentlichen nur die Polarisation des Untergrundes. Mit steigender Temperatur steigt die Dipolzahl und damit die Polarisierbarkeit des Kristalles an. Die  $DK$  steigt nach Massgabe der wachsenden Dipolzahl erst langsam und dann immer schneller an, bis zum Moment, wo praktisch alle Dipole frei sind. Von hier an macht sich nun die zwar stets vorhandene depolarisierende Wirkung der Temperaturbewegung dadurch bemerkbar, dass  $\epsilon_a$  wieder sinkt. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, dass die

Molekular-Polarisation  $P = (\epsilon_a - 1)/(\epsilon_a + 2) M/d$  bei hinreichend hohen Temperaturen eine lineare Funktion von  $1/T$  ist, wie dies aus Fig. 9 ersichtlich ist. Hier verhält sich die  $a$ -Achse also *para*-elektrisch in engerem Sinne. Die Abweichung von der Geraden bei tiefen Temperaturen rührt von der abnehmenden Dipolzahl her und der Verlauf der Kurve in diesem Gebiet deutet den Verlauf der Funktion  $n_D(T)$  an, allerdings erst, nachdem die Polarisation des Untergrundes abgerechnet worden ist. Hierüber wie auch über die in der  $a$ -Richtung wirksamen Dipolmomente liegen aber gerade in der  $a$ -Richtung keine genügend genauen Kenntnisse vor. Auch eine Abschätzung ist nicht möglich, so dass vorderhand keine

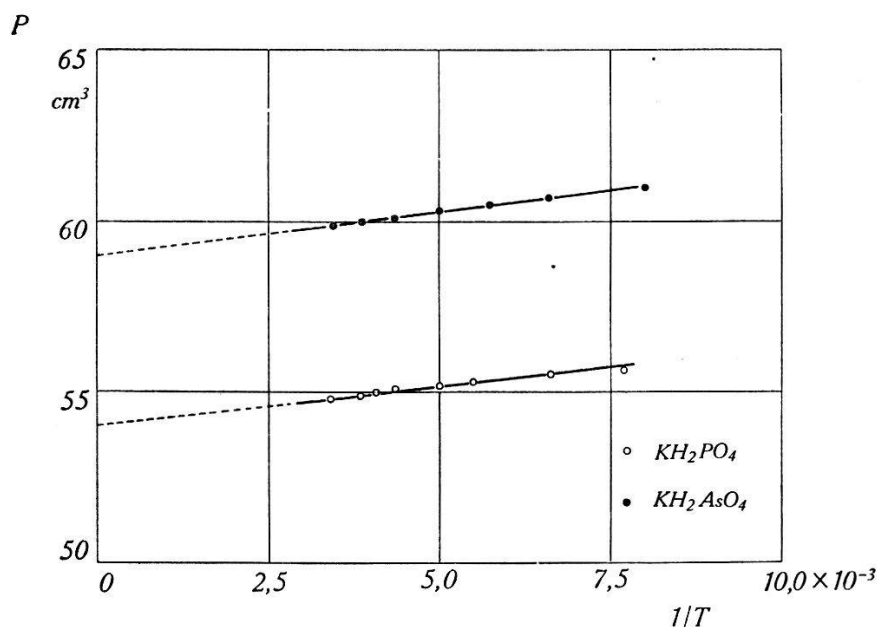


Fig. 9.

Molekularpolarisation als Funktion von  $1/T$ .  $a$ -Achse.

quantitativen Schlussfolgerungen gezogen werden können. Es ist vor allem sehr merkwürdig, dass  $\epsilon_a$  auch noch bei Zimmertemperatur so hohe Werte (50—60) besitzt und dass auch für sehr hohe Temperaturen ähnliche Beträge zu erwarten sind. Extrapoliert man in Fig. 9 die Molekular-Polarisation bis  $1/T = 0$ , d. h.  $T \rightarrow \infty$ , so ergeben sich Dielektrizitätskonstanten ohne Dipol-Anteil von 40 für  $KH_2PO_4$  und 47 für  $KH_2AsO_4$ . Verglichen mit den Dielektrizitätskonstanten, die in dieser Richtung bei sehr tiefen Temperaturen, d. h. unterhalb der Curie-Punkte, gemessen werden, sind diese Werte unverständlich hoch. Es sei denn, dass die Reststrahlwellenlänge am oberen Curie-Punkt eine so starke Änderung erfährt, dass die Zunahme der Polarisierbarkeit des Untergrundes darauf zurückgeführt werden könnte. STAUB<sup>9)</sup> hat aus Intensitätsänderungen der Röntgenreflexionen in der Tat eine

solche Zunahme der Reststrahlwellenlänge von etwa 40% beim Seignette-Salz vorausgesagt, wenn die Curie-Punkte überschritten werden. Für die neuen Salze fehlen jedoch die entsprechenden Unterlagen.

2. Bekanntlich liefert die Anwendung der Langevin'schen Theorie einen Ausdruck für die Polarisierung  $P$  pro  $\text{cm}^3$ , die in einem Dipol-Gas durch ein äusseres elektrisches Feld  $E$  bei der Temperatur  $T$  erzeugt wird. Bezeichnet man in üblicher Weise mit  $P_\infty$  die maximal mögliche Polarisierung, d. h. bei vollständiger Parallelstellung aller Dipole, mit  $n$  die Zahl der Dipole pro  $\text{cm}^3$ , mit  $\alpha$  ihre Polarisierbarkeit und mit  $F$  die am Ort der Dipole wirksame innere Feldstärke  $F = E + \gamma P$ , so ist

$$P = n\alpha F + P_\infty L(a), \quad (1)$$

wo  $L(a)$  die Langevin'sche Funktion  $\text{Cotgh } a - 1/a$  mit dem Argument  $a = \mu F/kT$  bedeutet. Die para-elektrischen Phänomene werden fast vollständig schon durch die erste Annäherung der Langevin'schen Theorie erfasst, indem in diesen Fällen  $\mu F \ll kT$  ist und die Langevin'sche Funktion durch das erste Glied der Entwicklung  $\mu F/3kT$  ersetzt werden darf. Dies führt für isotrope Körper mit  $\gamma = 4\pi/3$  zu der bekannten Clausius-Mosottischen Gleichung

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = 4\pi/3 \cdot n(\alpha + \mu^2/3kT).$$

Eine Diskussion der seignette-elektrischen Erscheinungen auf Grund dieser Formel ist jedoch aus denselben Gründen wie im ferromagnetischen Fall unzulässig, da auch hier infolge der ausserordentlich hohen Polarisierung die Voraussetzung  $\mu F \ll kT$  nicht mehr zutrifft. Für den Ferromagnetismus hat man daher die Langevin'sche Theorie ausführlich zu diskutieren. Dies geschieht in diesem Falle aber unter Weglassung des diamagnetischen Anteiles, d. h. ohne das dem Ausdruck  $n\alpha F$  in Formel (1) entsprechende Glied. Für die Theorie der Seignette-Elektrizität muss hingegen der vollständige Ansatz (1) verwendet werden.

Die Polarisierung des Kristalles ohne Dipole setzt sich aus Beiträgen zusammen, welche als Atom- und Gitterpolarisation bezeichnet werden. Letztere beruht hauptsächlich auf den ultraroten Gitterschwingungen und eventuell auf Piezoelektrizität. Die gesamte Polarisierung ohne Dipol-Anteil soll als *Untergrundpolarisation* und die ihr entsprechende Polarisierbarkeit pro  $\text{cm}^3$  soll mit  $A$  bezeichnet werden.

Massgebend für die Polarisierung ist die innere Feldstärke  $F$ . Bei der Festsetzung des Lorentz-Faktors  $\gamma$  besteht jedoch eine Unsicherheit. Abgesehen davon, dass für nicht reguläre Kristalle



$\gamma$  von  $4\pi/3$  abweichen wird, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, dass die den Untergrund polarisierende Feldstärke  $F_U$  durch ein anderes  $\gamma$  mit der Gesamtpolarisation  $P$  verknüpft ist, als die auf die Dipole wirkende innere Feldstärke  $F_D$ . Es sollen daher zwei Lorentz-Faktoren  $\gamma_U$  und  $\gamma_D$  eingeführt werden, so dass

$$\begin{aligned} F_U &= E + \gamma_U \cdot P \\ F_D &= E + \gamma_D \cdot P. \end{aligned}$$

Mit dieser Bezeichnung wird die Polarisation  $P$  pro  $\text{cm}^3$  durch die Gleichung dargestellt:

$$P = A \cdot F_U + P_\infty \cdot L(a) \quad (2a)$$

wo

$$a = \frac{\mu F_D}{k T} \quad (2b)$$

bedeutet. Nun ist noch der Tatsache Rechnung zu tragen, dass  $P_\infty$  nicht wie im ferromagnetischen Fall konstant ist, sondern eine Funktion der Temperatur sein wird:

$$P_\infty = n_D(T) \cdot \mu,$$

da die Zahl der Dipole pro  $\text{cm}^3$   $n_D$  eine Funktion der Temperatur ist. Damit ergibt sich für  $P$  die Parameterdarstellung

$$P = \frac{n_D(T) \mu \cdot L(a)}{1 - \gamma_U A} + \frac{A}{1 - \gamma_U A} \cdot E \quad (3a)$$

$$P = a \frac{k T}{\gamma_D \mu} - \frac{E}{\gamma_D}. \quad (3b)$$

Um die zur Temperatur  $T$  und zur äusseren Feldstärke  $E$  gehörige Polarisation  $P$  zu finden, hat man also die Kurve dargestellt durch (3a) mit der durch (3b) gegebenen Geraden zu schneiden. Die Ordinate des Schnittpunktes liefert die Polarisation  $P$ . Die weiteren Überlegungen sind nun ganz analog den üblichen Darstellungen, wie z. B. bei BECKER<sup>20</sup>). Bei verschwindendem äusseren Feld,  $E = 0$ , sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Gerade (3b) die Kurve (3a) ausser im Nullpunkt noch in einem weiteren Punkte schneidet oder nicht. Der erste Fall liefert eine spontane elektrische Polarisation, der zweite Fall liefert die Paraelektrizität. Während bei ferromagnetischen Körpern Paraelektrizität nur bei hohen Temperaturen, oberhalb des Curie-Punktes auftritt, sind im seignette-elektrischen Fall *zwei* paraelektrische Gebiete möglich, das eine bei hohen, das andere bei

tiefen Temperaturen. Anhand der Fig. 10 sollen die Verhältnisse etwas näher erläutert werden. Diese veranschaulicht das Gleichungspaar (3a, b) für den Fall  $E = 0$ , d. h.

$$P = \frac{n_D(T) \mu L(a)}{1 - \gamma_U A} \tag{4a}$$

$$P = a \frac{kT}{\gamma_D \mu} \tag{4b}$$

Die Kurven  $L$ , dargestellt durch (4a) streben für grosses  $a$  asymptotisch einem Grenzwert

$$P_{\max} = \frac{n_D(T) \mu}{1 - \gamma_U A}$$

zu, der durch die Zahl  $n_D(T)$  der bei dieser Temperatur freien Dipole bestimmt ist.  $L_1$  sei eine zu einer tiefen Temperatur  $T_1$  gehörige Kurve und  $G_1$  die für dieselbe Temperatur eingezeichnete

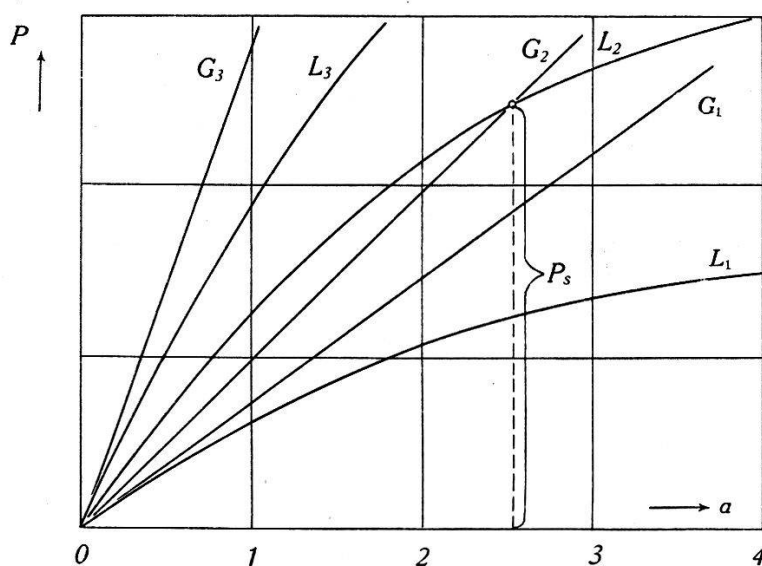


Fig. 10.

Gerade, gegeben durch (4b). Ausser dem Nullpunkt tritt kein weiterer Schnittpunkt auf und damit auch keine spontane Polarisation. Wächst nun mit der Temperatur die Dipolzahl  $n_D(T)$  hinreichend schnell, so kann der für die Temperatur  $T_2$  veranschaulichte Fall eintreten, dass ein weiterer Schnittpunkt und damit eine spontane Polarisation  $P_s$  existiert. In diesem Gebiet ist die Substanz seignette-elektrisch. Bei weiterer Temperaturerhöhung kann zwar die Steilheit der Geraden beliebig grösser werden, nicht aber der Scheitelwert der  $L$ -Kurve, da die Dipolzahl einem Sättigungswert zustreben wird. Also ergibt sich auch für eine hinreichend

\*

hohe Temperatur keine spontane Polarisation mehr, sondern nur Paraelektrizität. Diese drei Gebiete werden durch zwei charakteristische Temperaturen  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  getrennt, die in Analogie zum Ferromagnetismus als *Curie-Punkte* bezeichnet werden. Für diese Temperaturen werden die Geraden  $G$  zu Tangenten an die Kurven  $L$  im Nullpunkt.

Bezeichnet man mit  $L'(0)$  die Ableitung der Langevin'schen Funktion im Nullpunkt, so gilt für die Curie-Punkte:

$$\frac{k\Theta_{1,2}}{\gamma_D \mu} = \frac{n_D(\Theta_{1,2}) \mu}{3(1 - \gamma_U A)}$$

oder

$$\Theta_{1,2} = \frac{n_D(\Theta_{1,2}) \mu^2 \gamma_D}{3k(1 - \gamma_U A)}. \quad (5)$$

Die Curie-Temperaturen  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  ergeben sich hiernach als wohldefinierte Punkte, sofern für  $n_D(\Theta_1)$  und  $n_D(\Theta_2)$  die bei denselben

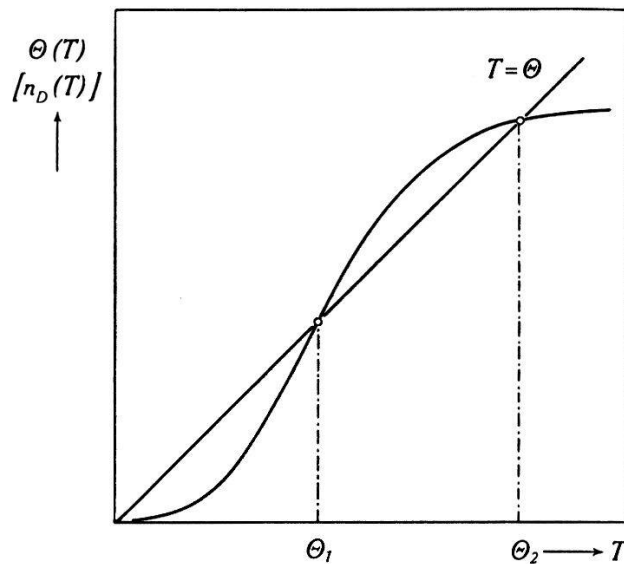


Fig. 11.

Temperaturen vorhandenen Dipolzahlen eingesetzt werden. Im Anschluss an MÜLLER<sup>8)</sup> kann man jedoch die Curie-Temperatur als eine Funktion  $\Theta(T)$  der Temperatur auffassen und  $n_D(T)$  als Temperaturfunktion bestehen lassen, so dass an Stelle von (5) die Gleichung tritt:

$$\Theta(T) = \frac{\mu^2 \gamma_D}{3k(1 - \gamma_U A)} \cdot n_D(T).$$

Man findet dann die Curie-Punkte, indem man die Kurve  $\Theta(T)$  mit der Geraden  $\Theta = T$  schneidet.  $n_D(T)$  bzw.  $\Theta(T)$  hat nach KURTSCHATOV<sup>5)</sup> und MÜLLER<sup>8)</sup> für Seignettesalz ungefähr den

Charakter der Kurve in Fig. 11. In Übereinstimmung mit unserer Aussage über das Anwachsen der Dipolzahl auf Grund des Verlaufes der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_a$ , hat sich auch beim Seignettesalz gezeigt, dass am oberen Curie-Punkt praktisch alle Dipole frei sind und damit zur Polarisation beitragen.

Auf Grund der gemachten Ansätze soll nun vorerst der Temperaturverlauf der Suszeptibilität  $\chi_c$  von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in Richtung der  $c$ -Achse berechnet werden, und zwar im paraelektrischen Gebiet für hohe Temperaturen, d. h. für

$$\underline{T > \Theta_2}.$$

$T$  sei so gross und das äussere Feld  $E$  so klein, dass  $\mu F/kT \ll 1$  ist. In diesem Falle kann man die vollständigen Ansätze (3a) und (3b) vereinfachen, indem man die Langevin'sche Funktion für  $a \ll 1$  entwickelt:

$$L(a) \rightarrow a \cdot L'(0) = a/3 ; \text{ d. h.}$$

$$P = \frac{n_D(T) \mu \cdot a}{3(1 - \gamma_U A)} + \frac{A}{1 - \gamma_U A} \cdot E. \quad (6)$$

$$a = \frac{\mu E}{kT} + \frac{\gamma_D \mu P}{kT}.$$

Durch Einsetzen von  $a$  in (6) und Auflösen nach  $P$  ergibt sich

$$P = \frac{3kTA + n_D(T) \mu^2}{3kT(1 - \gamma_U A) - n_D(T) \mu^2 \gamma_D} \cdot E.$$

Daraus erhält man die Suszeptibilität  $\chi = dP/dE$ .

$$\underline{\chi = \frac{3kTA + n_D(T) \mu^2}{3kT(1 - \gamma_U A) - n_D(T) \gamma_D \mu^2}}. \quad (7)$$

Um die Ähnlichkeit dieser Formel mit dem Curie-Weiss'schen Gesetz deutlicher in Erscheinung treten zu lassen, kann man unter Verwendung des Ausdrucks (5) für die Curie-Temperatur  $\Theta_2$  das Glied  $n_D(T) \gamma_D \mu^2$  ersetzen, wodurch sich für (7) die Form ergibt

$$\chi = \frac{3kTA + n_D(T) \mu^2}{3kT(1 - \gamma_U A)(T - \varrho \Theta_2)}, \quad (7a)$$

wobei  $\varrho$  durch die Gleichung definiert ist:

$$n_D(T) = \varrho \cdot n_D(\Theta_2).$$

$\varrho$  ist also das Verhältnis der Zahl der Dipole bei einer bestimmten Temperatur  $T$  zur Zahl am oberen Curie-Punkt und ist damit selber eine Temperaturfunktion. Berücksichtigt man noch, dass die Suszeptibilität des Untergrundes

$$\chi_0 = \frac{A}{1 - \gamma_U A}$$

ist, so kann man hiermit und durch Trennen des Ausdruckes (7a) für die Suszeptibilität schreiben:

$$\chi = \chi_0 \frac{T}{T - \varrho \Theta_2} + \frac{n_D(T) \mu^2}{3k(1 - \gamma_U A)} \frac{1}{T - \varrho \Theta_2}.$$

Da  $\varrho$  den Wert 1 nicht stark übersteigt, kann man für sehr hohe Temperaturen  $T \gg \Theta_2$  noch weiter vereinfachen und an Stelle von  $n_D(T)$  die Gesamtzahl  $N_D$  der Dipole pro  $\text{cm}^3$  setzen. Damit erhält man die dem Curie-Weiss'schen Gesetz entsprechende Formel

$$\chi = \chi_0 + \frac{N_D \cdot \mu^2}{3k(1 - \gamma_U A)} \frac{1}{T - \Theta_2}. \quad (8)$$

Für die weitere Untersuchung soll jedoch die vollständige Formel (7a) verwendet werden. Sie gibt die Möglichkeit, aus einem bei hohen Temperaturen gemessenen Wert von  $\chi$  die Polarisierbarkeit  $A$  des Untergrundes abzuschätzen und dann den Temperaturverlauf von  $\chi$  zu berechnen, wenn die übrigen Grössen, wie  $\mu$ ,  $n_D(T)$ ,  $\varrho$  und  $\gamma_U$  festgesetzt werden.

Obschon die Träger der Dipole auch bei den neuen seignettelektrischen Substanzen nicht mit Sicherheit bekannt sind, kann aus der strukturanalytischen Arbeit von WEST<sup>16)</sup> geschlossen werden, dass H—O—H-, also Wasser-Dipole, nicht existieren, wohl aber können O—H-Gruppen oder Gruppen von der Art O:H:O die Dipole liefern. Bei der letzten Art handelt es sich nicht um Atome in Valenzbindung, sondern in der besonders von BERNAL und MEGAW<sup>21)</sup> diskutierten und bei  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  festgestellten *Hydrogen-Bindung*. In beiden möglichen Fällen müsste man jedem Molekül  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  *zwei* Dipole zuschreiben, und zwar von der Grössenordnung des O—H-Dipols, also etwa  $1,6 \cdot 10^{-18}$  ESE. Die maximale in einem  $\text{cm}^3$  enthaltene Dipolzahl ist somit

$$N_D = 2,08 \cdot 10^{22}.$$

Leider kann man über  $\varrho$  keine genauen Angaben machen; es soll jedoch für eine erste Näherung konstant und gleich 1 gesetzt

werden, d. h. vom oberen Curie-Punkt an aufwärts soll sich die Dipolzahl nicht mehr ändern und ungefähr gleich der Maximalzahl  $N_D$  sein.

Der Lorentz-Faktor wird von  $4\pi/3$  nicht wesentlich abweichen, da das Achsenverhältnis der tetragonalen Elementarzelle des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $c/a = 0,94$  ist. Für diesen Wert ergibt sich nach MÜLLER<sup>22)</sup> für ein einfaches tetragonales Gitter ungefähr  $\gamma_U = 5$ .

Berechnet man mit diesen Werten aus der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_c = 29$  für  $T = 273^\circ$  die Polarisierbarkeit  $A$  des Untergrundes, so ergibt sich für  $A$  der Wert 0,109 und daraus mit dem oben gegebenen  $\gamma_U$  die Dielektrizitätskonstante des Untergrundes

$$\underline{\epsilon_0 = 4,0}.$$

Dieser Wert ist durchaus von richtiger Grösse.

Durch Anschluss an die  $\epsilon_c$ -Werte für die Temperatur  $T = 273^\circ$  kann nun der gesamte Verlauf von  $\epsilon_c$  bzw.  $1/\chi_c$  mit der Temperatur bis in die Gegend des oberen Curie-Punktes berechnet werden. Die Tabelle 2 stellt das Resultat der Rechnung für einige Temperaturen im Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten dar. Überdies sind die berechneten Werte in Fig. 7 eingetragen.

Tabelle 2.

T	$\frac{1}{\chi_c}$ exp.	$\frac{1}{\chi_c}$ ber.
300	0,512	0,532
275	0,463	0,463
250	0,405	0,403
225	0,340	0,335
200	0,272	0,262
175	0,200	0,189
150	0,120	0,102
125	0,036	0,033

Die Übereinstimmung ist in der Tat recht befriedigend; jedenfalls vermag das hergeleitete Gesetz schon unter den vereinfachenden Annahmen den Verlauf der Suszeptibilität mit der Temperatur richtig wiederzugeben. Bei tiefen Temperaturen entstehen etwas zu hohe Werte für  $\chi$ , offenbar deshalb, weil mit einer grösseren Dipolzahl gerechnet wurde als effektiv vorhanden ist.

Es bietet sich nun weiter die Möglichkeit, aus der Bedingung für den oberen Curie-Punkt den Lorentz-Faktor  $\gamma_D$  zu berechnen:

$$\gamma_D = \frac{3k\Theta_2(1 - \gamma_U A)}{n_D(\Theta_2)\mu^2}.$$

Mit einer wahrscheinlichen Dipolzahl von  $n_D(\Theta_2) = 2 \cdot 10^{22}$  ergibt sich der Wert

$$\underline{\gamma_D = 0,42.}$$

Dieser Betrag scheint sehr klein; er kann jedoch durch den speziellen Bau des Gitters und die Lage der Dipole innerhalb desselben bedingt sein. Eine empfindliche Probe für die Richtigkeit dieser Grösse ergibt sich jedoch aus der später zu behandelnden Berechnung des Temperaturverlaufes der spontanen Polarisation  $P_s(T)$ .

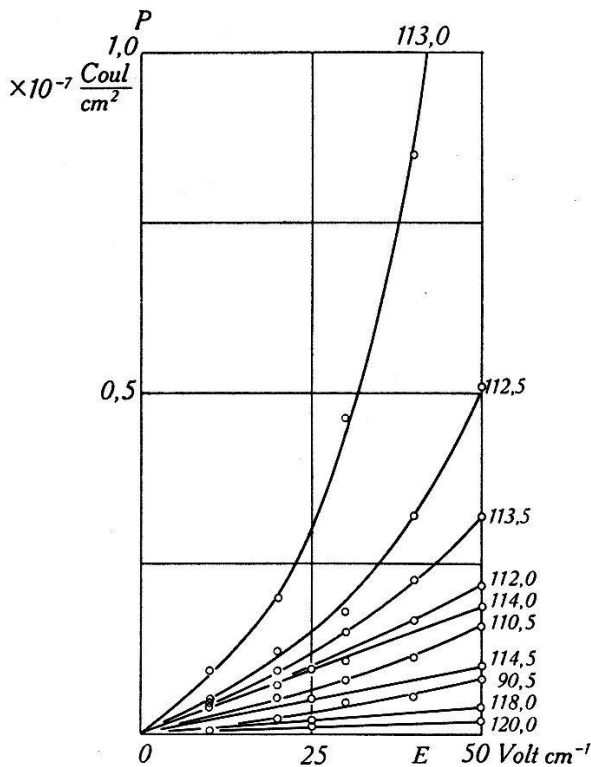


Fig. 12.

Polarisation bei kleinen Feldstärken.

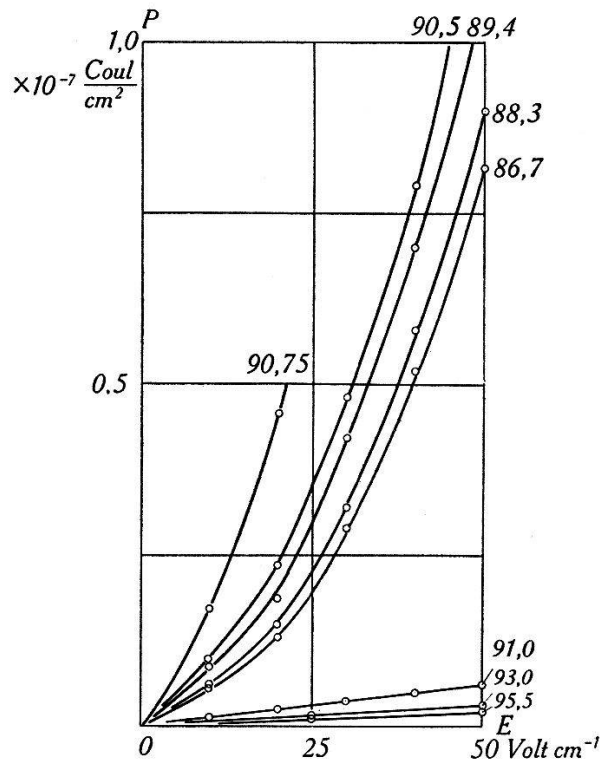
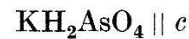


Fig. 13.

Polarisation bei kleinen Feldstärken.



3. Die Grösse der Polarisation wurde mit Gleichspannung gemessen und zwar bei Feldstärken bis zu 50 Volt/cm mit einem ballistischen Galvanometer. Die Resultate gehen aus den Fig. 12 und 13 hervor. Für  $T < \Theta_2$  steigt die Polarisation ungefähr quadratisch mit der Feldstärke, für  $T > \Theta_2$  dagegen genau linear. Die Steilheit der Kurven besitzt unmittelbar unterhalb des Curie-Punktes den grössten Wert. Stellt man die Polarisation oder die Dielektrizitätskonstante bei diesen kleinen Feldstärken als Funktion der Temperatur dar, so ergeben sich die charakteristischen Spitzen an den Curie-Punkten.

Bei höheren Feldstärken ist die gewöhnliche ballistische Methode nicht mehr zulässig infolge der merklich werdenden elektrischen Remanenz. Einwandfreie Ergebnisse lassen sich nur mittels der in Abschnitt III., 2, beschriebenen Schaltung erzielen. Damit ergeben sich die in den Fig. 14 und 15 dargestellten *Hysteresis*-Kurven. Sehr deutlich geht aus diesen die bei etwa 2000 Volt/cm eintretende *Sättigung* der Polarisierung hervor. Die Sättigungswerte sind für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $3,6 \cdot 10^{-6}$  Coul/cm<sup>2</sup> und  $4,8 \cdot 10^{-6}$  Coul/cm<sup>2</sup> für  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  je bei  $78,5^\circ$  absoluter Temperatur. Diese

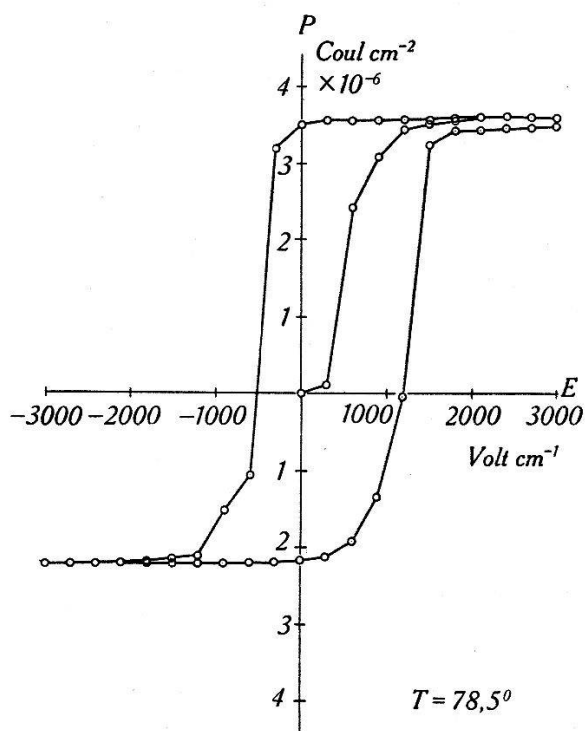


Fig. 14.

Hysteresis in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

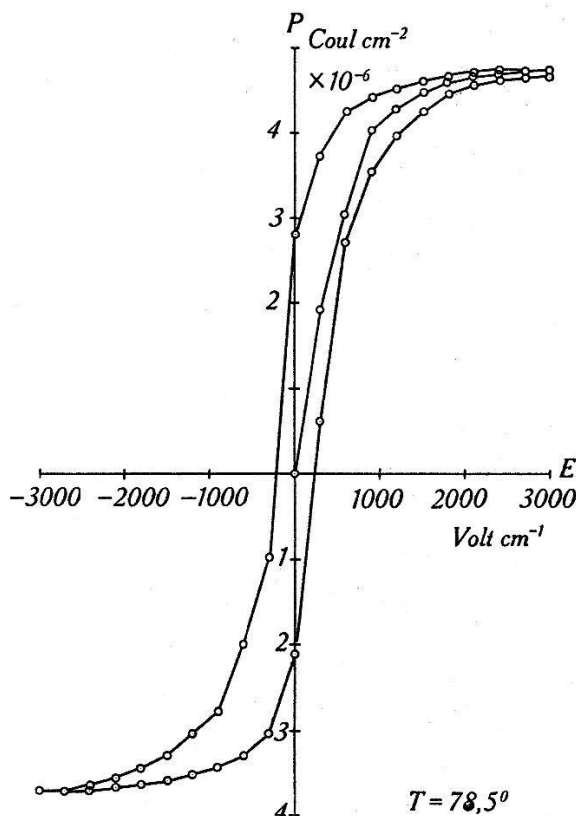


Fig. 15.

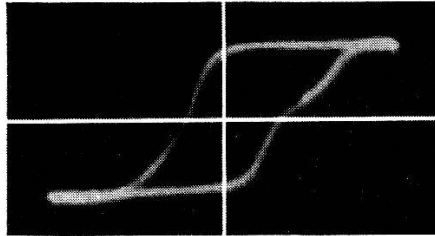
Hysteresis in  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ .

Werte übersteigen die am Seignette-Salz gemessenen um fast das 25-fache. Mit steigender Temperatur werden die Hysteresis-Schleifen immer schmäler und verschwinden am Curie-Punkt vollständig; ebenso verschwindet die Asymmetrie der Hysteresis-Kurven in bezug auf den Nullpunkt allmählich. Die *a*-Achse der Kristalle zeigt keine Hysteresis.

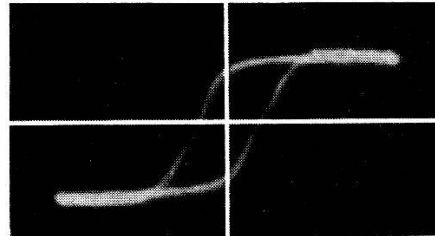
4. Von besonderem Interesse ist bei allen seignette-elektrischen Körpern der Verlauf der Sättigungspolarisation in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Diese ist identisch mit der spontanen Polarisation, die innerhalb des Kristalles, ähnlich wie im ferromagnetischen Fall, bereichsweise herrscht, und lässt somit einen Vergleich mit dem Temperaturgang der spontanen Magneti-



Tafel 1.  
Hysteresis-Kurven.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$



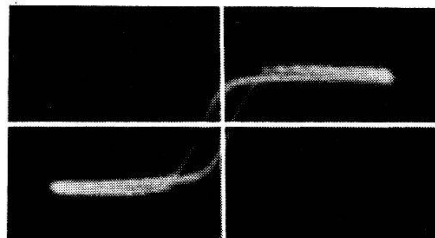
$T = 80^\circ$



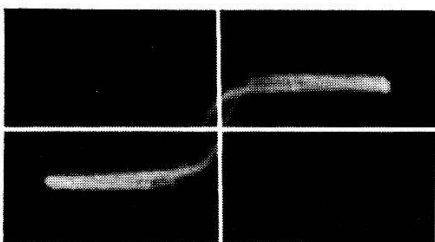
$T = 100^\circ$



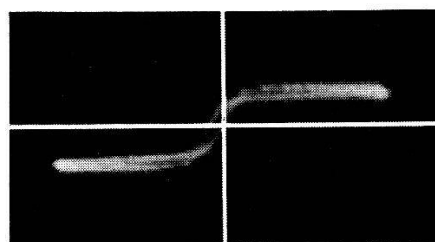
$T = 105^\circ$



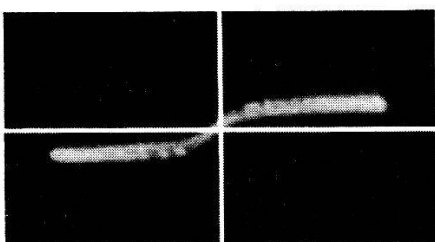
$T = 110^\circ$



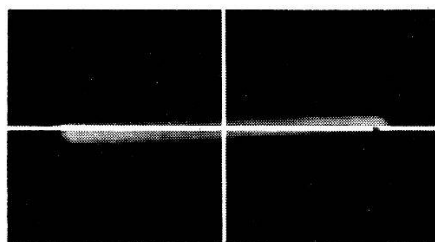
$T = 112^\circ$



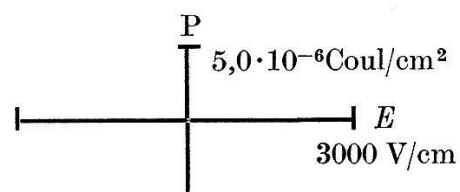
$T = 114^\circ$



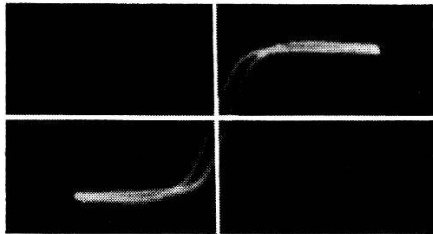
$T = 115^\circ$



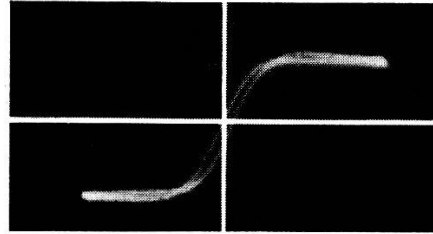
$T = 115,5^\circ$



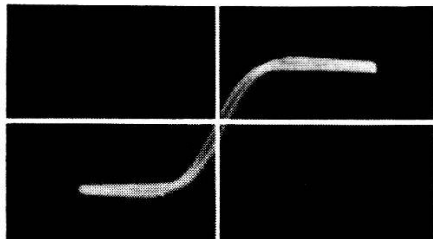
Tafel 2.  
Hysteresis-Kurven.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$



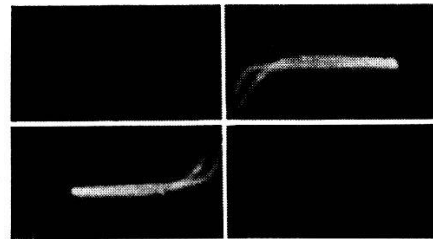
$T = 79^\circ$



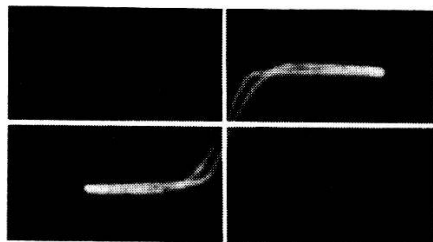
$T = 88^\circ$



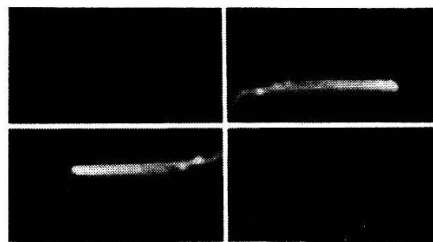
$T = 90^\circ$



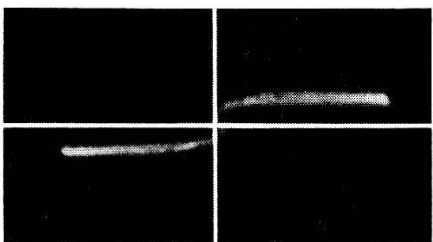
$T = 90,5^\circ$



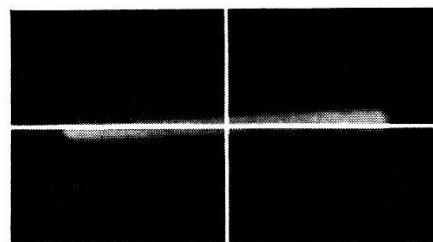
$T = 90,7^\circ$



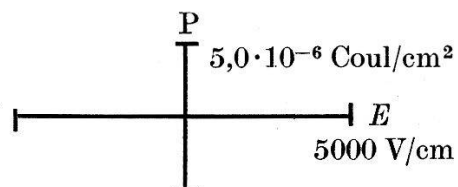
$T = 90,8^\circ$



$T = 91^\circ$



$T = 91,1^\circ$



sierung in ferromagnetischen Stoffen zu. Die Sättigungspolarisation wurde mit einer Braun'schen Röhre in der in Abschnitt III, 4, angegebenen Anordnung mit Wechselspannung von 50 Perioden als Funktion der Temperatur innerhalb des seignette-elektrischen Gebietes gemessen. Auf den Tafeln I und II sind die Oscillogramme je einer Messreihe an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  abgebildet. Die Amplitude des angelegten Feldes betrug 3000—5000 Volt/cm. In beiden Fällen ist mit steigender Temperatur ausser dem Schmälerwerden der Hysteresis-Schleifen eine erst langsame, später aber rasche Abnahme der Sättigungspolarisation bei Annäherung an die

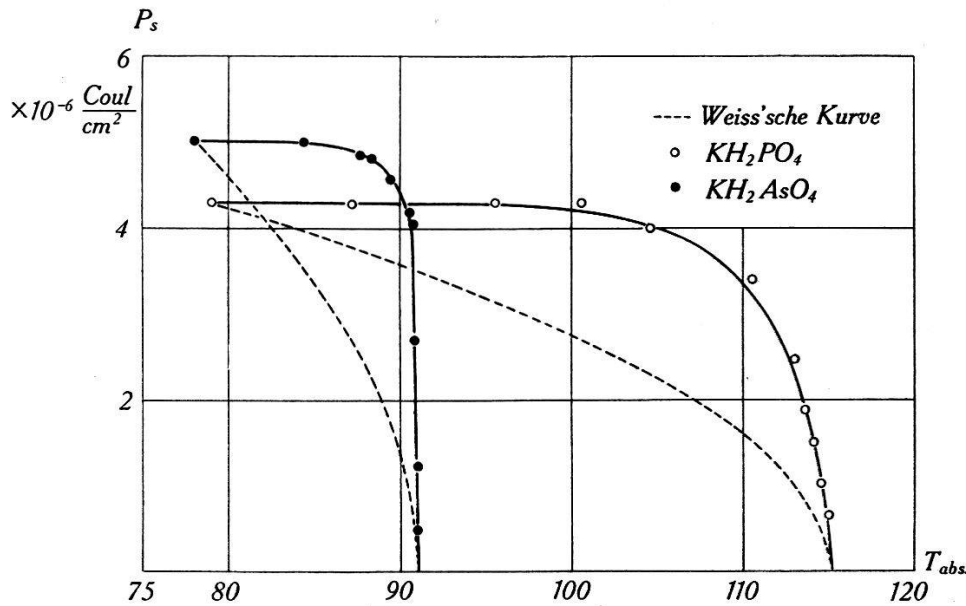


Fig. 16.

Temperaturabhängigkeit der Sättigung-Polarisation.

Curie-Punkte zu beobachten. Stellt man diese bzw. die mit ihr identische spontane Polarisation  $P_s$  als Funktion der absoluten Temperatur dar, so ergeben sich die zwei aus Fig. 16 hervorgehenden Kurven. Der maximal beobachtete Wert der spontanen Polarisation beträgt danach bei  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $4,3 \cdot 10^{-6}$  und bei  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$   $5,0 \cdot 10^{-6}$  Coul/cm<sup>2</sup>. Diese Werte sind etwas grösser als die statisch ermittelten, jedoch als die zuverlässigeren anzusehen, da die statische Methode nicht streng quantitativ arbeitet.

Auffallend ist der ausserordentlich steile Abfall der spontanen Polarisation unmittelbar vor den Curie-Punkten, besonders bei  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ . Nach der gewöhnlichen Weiss'schen Theorie verläuft die entsprechende Kurve viel flacher. Dies rührt davon her, dass die Zahl der Dipole nicht konstant ist, sondern mit steigender Temperatur zunimmt. Dieser Effekt überlagert sich der mit steigender Temperatur fortwährend geringer werdenden Ordnung, so dass bei tiefen Temperaturen die Abnahme der spontanen

Polarisation infolge der immer geringer werdenden Orientierung durch die Zunahme der Dipolzahl kompensiert wird. Der Abfall erfolgt dadurch später, dafür aber umso steiler. In der Tat lässt sich der Temperaturgang der spontanen Polarisation auf Grund der im letzten Abschnitt entwickelten Theorie auch quantitativ verfolgen. Allerdings weiss man zahlenmässig zu wenig über das Anwachsen der Dipolzahl mit steigender Temperatur; um daraus die Grösse der Polarisation direkt zu berechnen, muss man sich daher darauf beschränken, umgekehrt aus der spontanen Polarisation die Dipolzahl als Funktion der Temperatur zu ermitteln.

Unter Verwendung von Gleichung (5) können die für den Fall  $E = 0$  spezialisierten Grundgleichungen (4a) und (4b) auf die Form gebracht werden

$$P_s(T) = \frac{3k\Theta}{\gamma_D \mu} \varrho(T) \cdot L(a) \quad (9a)$$

$$P_s(T) = a \frac{kT}{\gamma_D \mu}. \quad (9b)$$

Da man  $P_s$  als Funktion der Temperatur kennt, kann man aus (9b) für jede Temperatur den zugehörigen  $a$ -Wert berechnen und durch Einsetzen desselben in (9a) wird  $\varrho(T)$  unter Zugrundelegung der früher angegebenen Werte für  $\gamma_D$  und  $\mu$  ermittelt. Das Resultat der Rechnung mit den zugehörigen Dipolzahlen  $n_D(T)$  ist für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

$T$	$\varrho(T)$	$n_D(T) \cdot 10^{-22}$
78,5	0,712	1,424
87	0,785	1,570
95	0,835	1,670
100	0,895	1,790
104	0,923	1,846
111,5	0,984	1,978
113,5	0,998	1,996
114,5	1,000	2,000
115	1,000	2,000

Es wurde angenommen, dass am oberen Curie-Punkt  $\Theta_2 = 115^\circ$  die Zahl der Dipole  $n_D(\Theta_2) = 2 \cdot 10^{22}$  pro  $\text{cm}^3$  beträgt. Da in dieser Annahme eine gewisse Willkür steckt, darf den absoluten Werten der Dipolzahl kein zu grosses Gewicht beigemessen werden. Beim

heutigen Stand der Kenntnisse kann es sich aber auch nicht darum handeln, ein so verwickeltes Phänomen, wie das der Seignette-Elektrizität quantitativ völlig streng zu behandeln. Es darf als eine hinreichend gute Leistung der Theorie angesehen werden, wenn der von der Weiss'schen Kurve stark abweichende Verlauf der spontanen Polarisation durch eine einfache Temperaturabhängigkeit der Dipolzahl erklärt wird. Wie Fig. 17 zeigt, ergibt sich ein praktisch geradliniger Anstieg der Dipolzahl innerhalb des experimentell zugänglichen Temperaturgebietes. Über den Gang bei tieferen Temperaturen kann vorläufig nichts ausgesagt werden, bevor die genaue Untersuchung dieser Substanzen bis ins Wasserstoff- bzw. Heliumgebiet fortgesetzt werden kann. Die entsprechenden Versuche sind im Mond-Laboratory in Cambridge bereits in Angriff genommen worden.

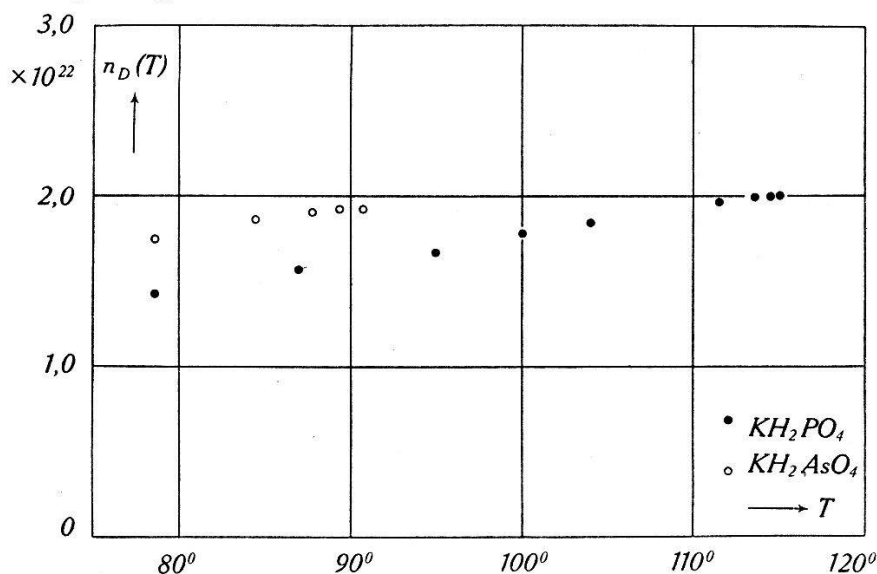


Fig. 17.

Dipolzahl als Funktion der Temperatur.

5. Während der Aufnahme der Hysteresis-Kurven machte sich übrigens häufig eine unangenehme Störung bemerkbar. Hierzu wurden meistens Kristalle von 1—1,5 cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche verwendet. Waren die Kristalle unterhalb die Curie-Temperatur abgekühlt, so genügte schon ein relativ kleines Wechselfeld, um die Kristalle zu zerstören. Diese zersplitterten dabei in kleinere und grössere parallelepipedische Stücke, deren seitliche Grenzflächen ausnahmslos parallel zu den  $\alpha$ -Achsen der Kristallpräparate liefen und durchaus das Aussehen von Spaltflächen zeigten. Ein einzelner solcher Splitter hielt nachträglich viel höheren Feldstärken stand, als zur Sättigung notwendig ist.

Es zeigte sich weiter, dass die Kristalle auch ohne das Anlegen eines äusseren Feldes sehr zum Zerspringen neigen, wenn sie mit

offenen, d. h. nicht kurzgeschlossenen Elektroden durch Erwärmen aus dem seignette-elektrischen in das para-elektrische Gebiet übergehen. Bei diesen Versuchen traten an den Elektroden Potentialdifferenzen bis zu 4000 Volt auf, so dass infolge des reziproken Piezoeffektes Deformationen auftreten, welche den Kristall möglicherweise zerstören. Die frei werdende Ladung entspricht im Mittel einer Polarisierung von etwa 10% des Sättigungswertes. Die beiden untersuchten Salze sind aus kristallographischen Gründen ebensowenig wie das Seignette-Salz pyro-elektrisch. Der beobachtete Effekt könnte daher als „falsche“, Pyroelektrizität bezeichnet werden. Er kann jedoch besser als Bestätigung einer bereichweisen spontanen Polarisierung aufgefasst werden, welche am Curie-Punkt verschwindet und dann Ladungen auf der Oberfläche des Kristalles zur Folge hat, wenn die Verteilung der Weiss'schen Bezirke innerhalb des Kristalles asymmetrisch ist. Dies steht im Einklang mit der beobachteten Asymmetrie der Hysteresis-Kurven, auf welche schon im vorhergehenden Abschnitt hingewiesen wurde.

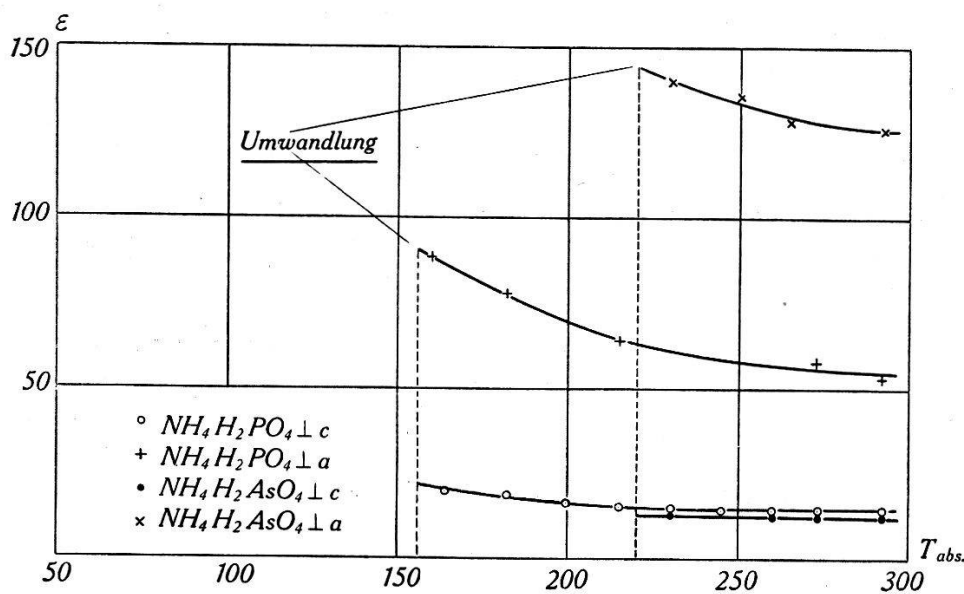


Fig. 18.  
DK von  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ .

B. Die Ammonium-Salze ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ ).

Das Untersuchungsergebnis an den Kristallen der Salze  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  ist in Fig. 18 dargestellt. Diese Stoffe verhalten sich bei Zimmertemperatur völlig analog zu den entsprechenden Kali-Salzen. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_c$ , parallel zur  $c$ -Achse gemessen, ist kleiner als  $\epsilon_a$ . Die Werte sind für  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   $\epsilon_c = 14,5$  und  $\epsilon_a = 55$  und für  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  ist  $\epsilon_c = 12,0$  und  $\epsilon_a = 126$ . Mit sinkender Temperatur steigen alle Werte stark

an bis zu einer plötzlich eintretenden Zerstörung der Kristalle. Diese erfolgt bei  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  bei etwa  $155^\circ$  und im Falle des  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  bei  $220^\circ$  absoluter Temperatur. Sie äussert sich dadurch, dass die anfänglich homogenen, optischen klaren Kristallplatten bei diesen Temperaturen zu einer mikrokristallinen, bröckeligen Masse zerfallen, wodurch eine weitere Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten bei tieferen Temperaturen verunmöglicht wird. Offenbar handelt es sich um eine Tieftemperatur-Umwandlung, die bis jetzt an diesen Substanzen noch nicht beobachtet worden ist. Die hohen Werte der Dielektrizitätskonstanten und namentlich ihr Temperaturgang sprechen aber auch bei diesen Kristallen für die Existenz von permanenten Dipolen und die Möglichkeit des Auftretens der Seignette-Elektrizität bei tiefen Temperaturen, falls sich keine Umwandlung vollziehen würde.

Herrn Prof. Dr. P. Scherrer bin ich für das stete Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte und viele wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit diesen Problemen zu grossem Dank verpflichtet.

Physikalisches Institut der E.T.H. Zürich.

#### Literatur-Verzeichnis.

- 1) J. A. ANDERSON, Rep. Nat. Res. Council 1918.
- 2) W. G. CADY, Rep. Nat. Res. Council 1918.
- 3) J. VALASEK, Phys. Rev. **17** (1921) 475.
- 4) H. STAUB, Natw. **23** (1935) 728.
- 5) I. V. KURTSCHATOV, Le champ moléculaire dans les diélectriques. Paris 1936.
- 6) H. R. JAFFÉ, Phys. Rev. **51** (1937) 43.
- 7) R. H. FOWLER, Proc. Roy. Soc. **149** (1935) 1.
- 8) H. MÜLLER, Phys. Rev. **47** (1935) 725.
- 9) H. STAUB, Phys. Zeitschr. **35** (1934) 720.
- 10) G. BUSCH u. P. SCHERRER, Natw. **23**, (1935) 737.
- 11) W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik.
- 12) E. GIEBE u. A. SCHEIBE, Zeitschr. f. Phys. **33** (1925) 760.
- 13) G. STEULMANN, Zeitschr. f. Phys. **77** (1932) 114.
- 14) F. KELLER u. W. R. LEHMANN, Zeitschr. f. Phys. **88** (1934) 677.
- 15) O. HASSEL, Zeitschr. El. Chem. **31** (1925) 677.
- 16) S. B. HENDRICKS, Am. J. Sci. **14** (1927) 14.
- 17) J. WEST, Zeitschr. Krist. **74** (1930) 306.
- 18) G. BUSCH, H. P. A. **6** (1933) 315.
- 19) C. B. SAWYER u. C. H. TOWER, Phys. Rev. **35** (1930) 269.
- 20) R. BECKER, Theorie der Elektrizität II.
- 21) J. D. BERNAL u. H. D. MEGAW, Proc. Roy. Soc. **151** (1930) 384.
- 22) H. MÜLLER, Phys. Rev. **47** (1935) 947.