

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 12 (1939)
Heft: VI

Artikel: Schweres Seignettesalz: Dielektrische Untersuchungen an $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ -Kristallen
Autor: Hablützel, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-110950>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Schweres Seignettesalz Dielektrische Untersuchungen an $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$ -Kristallen

von J. Hablützel.

(16. VIII. 39.)

I. Einleitung.

Seignettesalz-Kristalle $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zeigen auffallend anomale dielektrische Eigenschaften und sind deshalb in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. Das dielektrische Verhalten von Seignettesalz erscheint weitgehend analog zum magnetischen Verhalten der Ferromagnetika, mit dem Hauptunterschied jedoch, dass dielektrische Sättigung und Hysterese nur in einer kristallographischen Hauptachse auftreten, und nicht nur bei hohen, sondern auch bei tiefen Temperaturen verschwinden. Es existieren zwei seignetteelektrische „Curiepunkte“.

Im Zusammenhang mit den dielektrischen Erscheinungen wurden auch die optischen ⁽¹⁾, die piezoelektrischen ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾ und elastischen ⁽⁹⁾, die thermischen ⁽¹⁰⁾ und strukturellen ⁽¹¹⁾ Eigenschaften dieser Kristalle in zahlreichen Arbeiten behandelt.

Auf Grund des umfangreichen experimentellen Materials ist auch versucht worden, eine einheitliche, molekulare Theorie der Seignette-Elektrizität zu entwickeln. Ansätze dazu, die vor allem von KURTSCHATOW ⁽²⁾ und FOWLER ⁽¹²⁾ gemacht wurden, gehen aus von der Hypothese permanenter elektrischer Dipole, die sich im Innern des Kristalls nach Massgabe der dort wirkenden Feldstärke ausrichten können. Mit dem Lorentz-Lorenzschen Ansatz für die innere Feldstärke lässt sich die Seignette-Elektrizität z. T. analog zur Langevin-Weiss'schen Theorie des Ferromagnetismus behandeln. Besondere Annahmen über die Behinderung der freien Drehbarkeit der Dipole durch Gitterkräfte gestatten, im Rahmen dieser Vorstellungen auch das für Seignettesalz charakteristische Verhalten bei tiefen Temperaturen, insbesondere das Verschwinden der spontanen Polarisation am unteren Curiepunkt zu erklären.

Wenn auch diese Theorien das dielektrische Verhalten von Seignettesalz qualitativ zu beschreiben vermögen, so sind sie doch in quantitativer Hinsicht noch recht unbefriedigend, und die zugrundeliegenden Vorstellungen sind durchaus nicht gesichert.

Abgesehen davon, dass über die Gültigkeit des Lorentz'schen Ausdruckes und die Grösse der Lorentz-Faktoren in Kristallgittern mit komplizierter Basis zum vornherein nichts bekannt ist (¹³), steht auch nicht fest, welches die drehbaren Dipole sind. Verschiedene Argumente sprechen zwar für die Kristallwassermoleküle. Indessen hat BUSCH (¹⁴) in KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 neue seignetteelektrische Kristalle entdeckt, die sicher kein Kristallwasser enthalten. Ja, nach der von WEST (¹⁵) ausgeführten Strukturanalyse von KH_2PO_4 soll dieses Kristallgitter überhaupt keine Dipolgruppen aufweisen, sondern nur symmetrische PO_4 , HO_2 und KO_8 -Gruppen, die überdies miteinander verkettet sind. In den O:H:O-Gruppen scheinen sog. Hydrogen-Bindungen vorzuliegen, was aus dem kleinen Abstand der O-Atome geschlossen wird. Ob diese H-Brücken jedoch geradlinig und vollkommen symmetrisch sind, kann durch die Röntgenanalyse nicht entschieden werden, sodass hier möglicherweise doch Dipole vorliegen. Auf alle Fälle liegt die Vermutung nahe, dass das anomale dielektrische Verhalten von KH_2PO_4 irgendwie mit diesen Wasserstoff-Bindungen zusammenhängt.

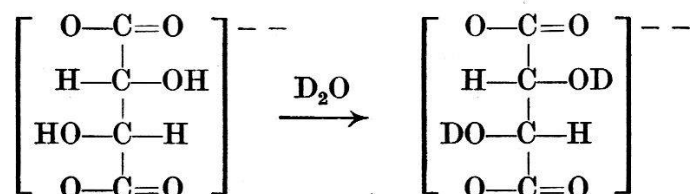
Es stellt sich nun die Frage, ob vielleicht auch im Seignettesalz derartige Bindungen vorkommen. Die sicherste Entscheidung würde natürlich die vollständige Strukturanalyse liefern, die aber wegen der grossen Anzahl von Atomen im Elementarbereich erhebliche Schwierigkeiten bieten dürfte. Umgekehrt erscheint, gerade wegen der vielen O- und H-Atome, im Seignettesalz die Möglichkeit zu Wasserstoff-Bindungen durchaus gegeben, insbesondere da solche auch beim Einbau von Kristallwasser eine Rolle spielen. Im Oxalsäure-Dihydrat z. B. sind die Kristallwassermoleküle durch Wasserstoffbrücken gebunden wie die Strukturanalyse nach ROBERTSON und WOODWARD (¹⁶) zeigt. ROBERTSON und UBBELOHDE (¹⁷) haben auch schwere Oxalsäure-Dideuterat-Kristalle röntgenographisch untersucht und Anzeichen dafür gefunden, dass sich die Deuterium-Bindungen verhältnismässig stark von den entsprechenden Wasserstoff-Bindungen unterscheiden.

Man darf demnach erwarten, dass physikalische Eigenschaften, die irgendwie direkt mit derartigen Hydrogen-Bindungen zusammenhängen, beim Ersatz des Wasserstoffs durch Deuterium wesentlich geändert werden. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob im dielektrischen Verhalten von gewöhnlichem bzw. schwerem Seignettesalz ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$) Unterschiede festzustellen sind, die auf einen unmittelbaren Zusammenhang der Seignetteelektrizität mit Wasserstoff-Bindungen hinweisen könnten.

II. Herstellung und Bearbeitung der Kristalle.

Grosse, gutgewachsene Seignettesalz-Kristalle lassen sich aus wässrigen Lösungen des käuflichen Präparates verhältnismässig leicht züchten, indem man die Lösung bei etwa 35° C sättigt, sauber filtriert, mit kleinen Kristallen impft und dann die Temperatur langsam absenkt (18).

Die schweren Seignettesalz-Kristalle wurden in gleicher Weise aus einer Lösung von vollständig entwässertem Seignettesalz in 99,6-proz. D₂O gewonnen*). Zunächst wurde gewöhnliches Seignettesalz-Pulver bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet, indem es einige Tage bei 40° C unter vermindertem Druck über P₂O₅ gestellt wurde. Wie der Gewichtsverlust zeigte, konnte dem Salz auf diese Weise praktisch alles Kristallwasser entzogen werden. Beim Auflösen des so entwässerten Pulvers in D₂O werden, wie aus ähnlichen Reaktionen (19) zu schliessen ist, die OH-Gruppen des Weinsäurerestes durch OD-Gruppen ersetzt, während die an C gebundenen H-Atome nicht gegen D-Atome austauschen:



Die schweren Seignettesalz-Kristalle, die aus dieser Lösung gezüchtet wurden, werden demnach der Bruttoformel $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$ entsprechen. Eine Isotopenanalyse der Kristalle ergab 9,43 D-Atome pro Molekel**). Da schweres Wasser stark hygroskopisch ist, wurde die Lösung möglichst unter Luftabschluss gehalten; eine Verdünnung durch die Hydroxylgruppen aus dem Weinsäurerest war dagegen nicht zu vermeiden. Nachdem zwei klare Einkristalle von je ca. 30 g Gewicht gezüchtet waren, wurde das schwere Wasser aus der überschüssigen Lösung durch Destillation zurückgewonnen.

Die Kristalle zeigten genau denselben Habitus wie gewöhnliche Seignettesalz-Kristalle. Röntgenaufnahmen***) haben, bei einer Messgenauigkeit von etwa 5‰, überdies gleiche Gitterkonstanten ergeben.

Die zu den Messungen benötigten, meist rechteckigen Kristallplatten wurden in üblicher Weise durch eine Kristallsäge mit

*) 250 cm³ D₂O wurden uns leihweise von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken.

***) Die Isotopenanalyse verdanken wir Herrn Prof. Erlenmeyer, Basel.

****) Ausgeführt von W. MUGGLI, Diplomarbeit E.T.H. Zürich, 1938.

einem feuchten endlosen Faden herausgeschnitten ⁽¹⁸⁾. Für die Bearbeitung von schwerem Seignettesalz wurde eine besonders kleine Kristallsäge konstruiert, die gestattet, den endlosen Faden ohne allzuviel Verlust mit schwerem Wasser zu benetzen. Für einzelne Messungen wurden auch kleine zylindrische Platten verwendet, die auf der Drehbank sorgfältig abgedreht wurden. Zum Planschleifen und Polieren diente leicht feuchtes, auf eine Glasplatte geklebtes Schmirgelpapier mit feinem Korn.

III. Apparatur und Messverfahren.

Die dielektrischen Eigenschaften der Kristalle in Richtung der drei Hauptachsen wurden nach ihrer Temperatur-, Feldstärke- und Frequenzabhängigkeit untersucht.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten bei kleinen Feldstärken wurde eine von BUSCH ⁽¹⁴⁾ ausführlich beschriebene Kapazitäts-Messbrücken-Anordnung verwendet. Bei Frequenzen

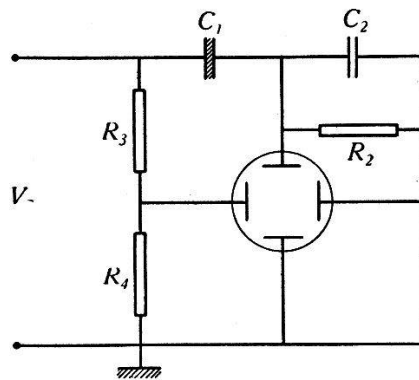


Fig. 1.

Schaltprinzip zur Aufnahme von Hysteresiskurven.

zwischen 100 und 10000 Hz gestattet diese Apparatur Kapazitätswerte bis 450 pF mit einer Genauigkeit von 0,5 pF zu messen. Es können damit aber auch grössere Kapazitäten bestimmt werden, indem man diese mit einem geeichten Kondensator in Serie schaltet, und die Gesamtkapazität mit der Brücke misst. Allerdings ist dabei die Messgenauigkeit entsprechend kleiner.

Die Untersuchung der dielektrischen Hysteresis- und Sättigungserscheinungen erfolgte mit der Braunschen Röhre. Die Schaltung wurde aus einer von SAWYER und TOWER ⁽²⁰⁾ angegebenen Anordnung entwickelt, deren Schema in Fig. 1 dargestellt ist. Die Wechselspannung V der Kreisfrequenz ω liegt an den in Serie geschalteten Kapazitäten C_1 und C_2 ; die Ladungen Q_1 und Q_2 auf diesen Kapazitäten sind also in jedem Moment einander gleich. Ist nun C_1 die Kristallkapazität, C_2 aber ein

idealer Kondensator, so ist die an den y -Platten der Braunschen Röhre liegende Spannung $V_2 = Q_2/C_2 = Q_1/C_2$ proportional zur Ladung der Seignettesalz-Kapazität. Wählt man noch $C_2 \gg C_1$, so ist die an C_1 liegende Spannung V_1 praktisch gleich V , und die über den Ohmschen Spannungsteiler R_3, R_4 an die x -Platten gelegte Spannung $V_4 = V \cdot R_4/R_3 + R_4 \approx V_1 \cdot R_4/R_3 + R_4$ nahe proportional zur Spannung am Kristallkondensator.

Die Braunsche Röhre schreibt also in dieser Schaltung die Ladung Q des Seignettesalz-Kondensators als Funktion seiner Spannung V . Sind Elektrodenfläche F und Dicke d des Kristallplatten-Kondensators bekannt, so gibt die geschriebene Kurve auch direkt die Polarisation $P = Q/F$ als Funktion der Feldstärke $E = V/d$.

Da bei dieser Schaltung die Spannungszuführung zur Braunschen Röhre unsymmetrisch ist, wird mit Vorteil eine gasgefüllte

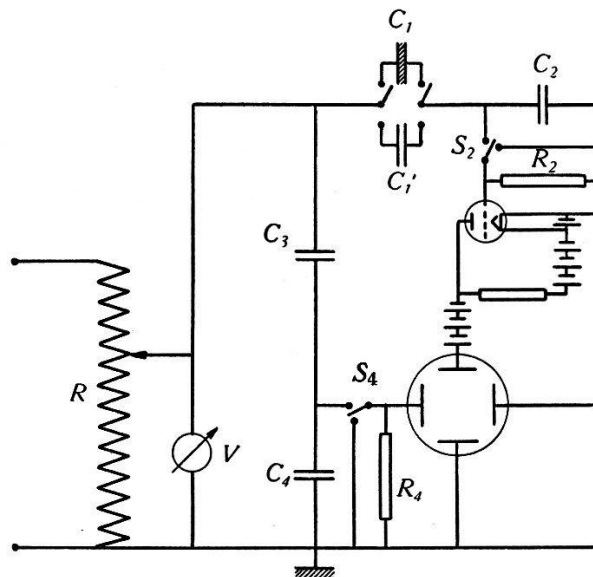


Fig. 2.

Schaltung zur Aufnahme von Hysteresis-Kurven. 50 bis 2000 Hz.

Röhre verwendet. Die von uns benützte Cossor Type 3232 hat bei 800 Volt Anodenspannung eine Empfindlichkeit von etwa 20 Volt/cm. Die Ableitwiderstände R_2 und R_4 der nicht mit der Anode geerdeten Platten dürfen 1 M Ω nicht überschreiten. Damit aber durch den Ableitwiderstand R_2 , der parallel zur Kapazität C_2 geschaltet ist, keine merkliche Phasenverschiebung entsteht, muss $R_2 \gg 1/\omega C_2$ sein; d. h. die Kapazität $C_2 \gg 1/\omega R_2$ muss bei niederen Frequenzen gross gewählt werden. Das hat aber zur Folge, dass bei kleinen Abmessungen der Kristallkapazität C_1 die Spannung V_2 an C_2 für die Ablenkung zu klein wird und zuerst verstärkt werden muss. Eine derartige Verstärkerschaltung ist schon von DAVID (3)

entwickelt worden. Für unsere Zwecke genügte die 12-fache Verstärkung einer einfachen Triode, Type 76.

Fig. 2 zeigt das vollständige Schema der Schaltung, wie sie für Frequenzen zwischen 50 und 2000 Hz. benützt wurde: Für die x -Ablenkung ist hier ein kapazitiver Spannungsteiler C_3, C_4 verwendet, da dieser auch bei höheren Frequenzen besser phasenrein arbeitet als ein Widerstands-Spannungsteiler. Die Umschalter S_2 und S_4 gestatten die direkte Niederschrift der Koordinatenachsen. Zur Eichung der Ordinate wird ein bekannter, verlustloser Kondensator C_1' an Stelle der Kristallkapazität C_1 geschaltet. Potentiometer R und Voltmeter V gestatten die am Kristall liegende Spannung nach Massgabe der Kristalldicke und der gewünschten Feldstärke einzustellen. Die Kapazitäten C_1', C_2, C_3, C_4 sind in Stufen veränderlich, so dass sie an die Wechselspannung, die Kristalldimensionen und die gewünschten Koordinatenmasstäbe weitgehend angepasst werden können; natürlich unter Berücksichtigung der Bedingungen:

$$C_2 \gg 1/\omega R_2 \quad C_4 \gg 1/\omega R_4 \quad C_2 \gg C_1' \gg C_1$$

In Tabelle 1 sind beispielsweise die für zwei verschiedene Messreihen gewählten Daten zusammengestellt. Die entsprechenden Aufnahmen werden an späterer Stelle in den Tafeln I und II wiedergegeben.

Tabelle 1.

Kristallplatte		Wechselspannung		Kapazitäten μF			
d cm	F cm ²	V_{eff} Volt	n Hz	C_1'	C_2	C_3	C_4
0,27	2,5	400	50	0,003	0,5	0,22	2,0
0,085	1,15	180	100—2000	0,003	0,33	0,28	2,0

Die Wechselspannung von 50 Hz wurde dem Kraftnetz entnommen und geeignet transformiert. Für Frequenzen von 100 bis 2000 Hz konnte eine Wechselstrommaschine benützt werden.

Zur Erzeugung von Wechselspannungen im Frequenzbereich $5 \cdot 10^3$ bis 10^5 Hz wurde ein Röhrengenerator in 3-Punkt-Schaltung gebaut, mit einer 10 Watt-Senderöhre, Type TC 04/10 und einer möglichst dämpfungsfrei gewickelten Zylinderspule von $2 \cdot 10^{-2}$ Hz. Der Generator ist induktiv mit einem Verstärker gekoppelt, der zwei parallel geschaltete TC 04/10 Röhren enthält, welche bei 300 Volt Anodenspannung gut arbeiten. Fig. 3 zeigt die Schaltung. Die an der Drosselspule L liegende Anodenwechselspannung V wird direkt dem eigentlichen Messkreis zugeführt. Bei so hohen

Frequenzen kann nun die Kapazität C_2 , trotz der Bedingung $C_2 \gg 1/\omega R_2$, genügend klein gehalten werden; so dass auch bei kleinen Abmessungen des Kristallplatten-Kondensators C_1 eine Verstärkung der Spannung V_2 an C_2 nicht nötig ist. Um möglichst hohe Gesamtspannungen V zu erhalten, wird der durch die Induktion L und die Gesamtkapazität des Messkreises gebildete Schwingkreis für jede Frequenz auf Resonanz abgestimmt. Dies geschieht durch Anpassen der Induktion L und der Kapazitäten C_3 und C_4 . Damit aber die feldstärkeabhängige Kristallkapazität C_1 ohne wesentlichen Einfluss auf die Abstimmung bleibt, muss

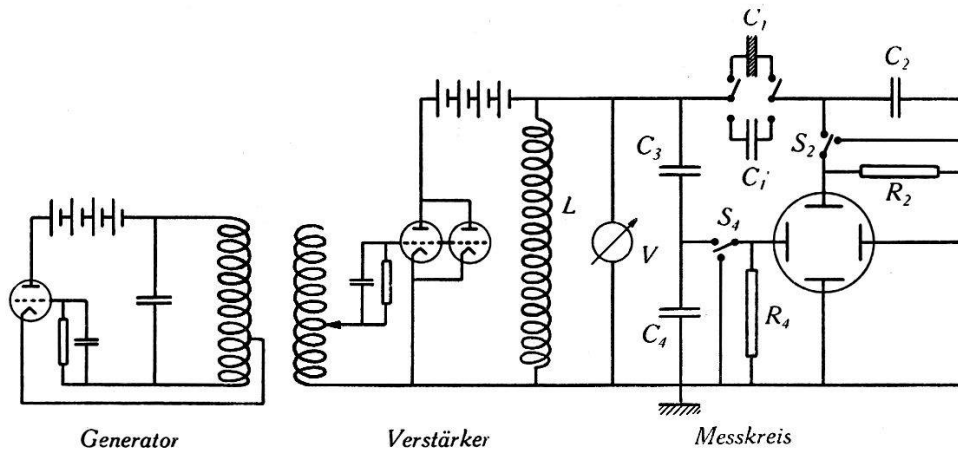


Fig. 3.

Schaltung zur Aufnahme von Hysteresis-Kurven. $5 \cdot 10^5$ bis 10^3 Hz.

die Gesamtkapazität des Spannungsteilers C_3 , C_4 grösser sein, als diejenige des Zweiges C_1 , C_2 . Für eine Kristallkapazität von $F = 0,2$ cm² Elektrodenfläche und $d = 0,75$ mm Dicke wurden z. B. die in Tabelle 2 gegebenen Daten gewählt.

Tabelle 2.

Wechselspannung		Kapazitäten μF				Induktion
V_{eff} Volt	n Hz	C_1'	C_2	C_3	C_4	L Hy
200	$5 \cdot 10^3$	0,0005	0,0045	0,8	0,8	10^{-2}
200	10^5	0,0005	0,0045	0,004	0,025	$5 \cdot 10^{-4}$

Um bei den dielektrischen Untersuchungen an Seignettesalz-Kristallen reproduzierbare Resultate zu erhalten, müssen hauptsächlich folgende Punkte beachtet werden: 1. Die Elektroden sollen möglichst ohne jede störende Zwischenschicht in unmittelbarem Kontakt mit den Kristallplatten stehen. 2. Die piezoelektrischen Deformationen dürfen durch die Elektroden und die Kristallhalterung nicht verhindert werden. 3. Um piezoelektrische

Verzerrungen zu vermeiden, müssen die Elektroden die Flächen der Kristallplatte bis zum Rande bedecken.

Die besten Resultate erhielten wir mit im Vakuum aufgedampften Goldelektroden. Im Gegensatz zu den Angaben von ZELNY und VALASEK ⁽²¹⁾ haben unsere Erfahrungen gezeigt, dass der Kristallwasserverlust beim Aufdampfen der Elektroden im Vakuum äusserst gering ist und die Messresultate bedeutend

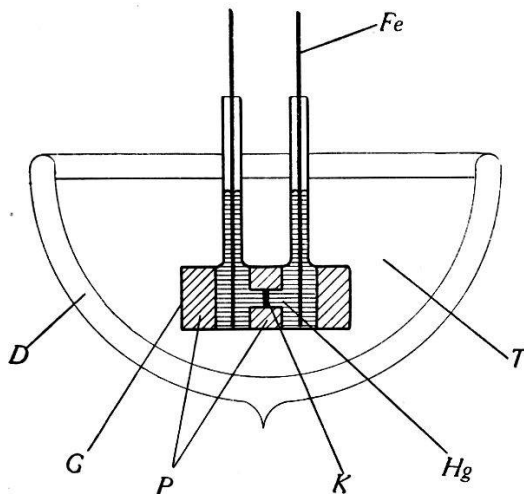


Fig. 4.

G = Glasgefäss, *P* = Paragummi,
K = Kristall, *Hg* = Quecksilber,
Fe = Eisendraht-Zuführung,
D = Dewargefäss,
T = Temperaturbad.

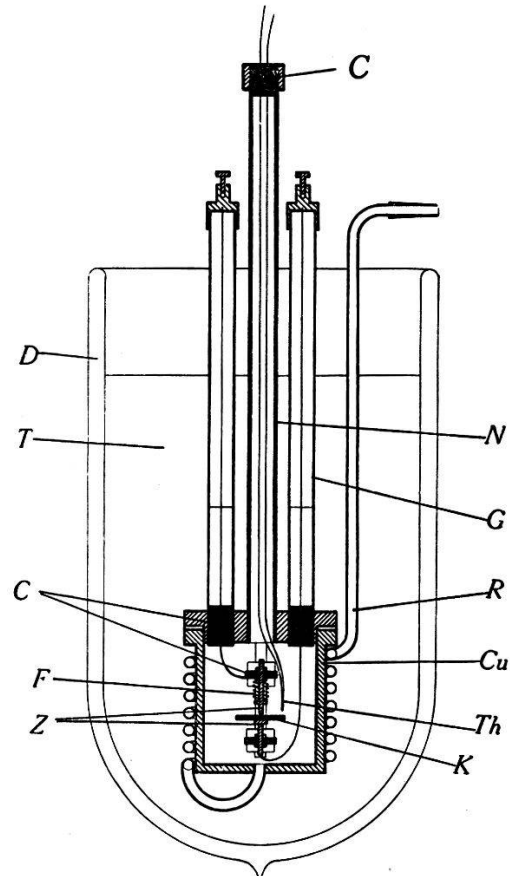


Fig. 5.

K = Kristallplatte mit Goldelektroden,
Z = Zuführungsstifte, *F* = Feder,
D = Dewargefäss, *T* = Temperaturbad,
Th = Thermoelement, *Cu* = Kupfergefäss,
R = Kupferrohr, *G* = Glasrohr,
N = Neusilberrohr, *C* = Cibanit.

weniger beeinträchtigt, als eine noch so dünne Klebemittelschicht, wie sie zwischen Folienelektroden und Kristall unvermeidlich ist. Die Kristallplatten werden am einfachsten durch leichten Federdruck zwischen zwei Metallstiften gehalten, die zugleich als Zuführungen dienen (Fig. 5). Bei Hysterese-Aufnahmen mit sehr hoher Frequenz haben sich zwischen Zuführungsstiften und Goldbelegen gelegentlich kleine Funken ausgebildet, die dann die Kristalloberfläche zerstörten. Offenbar war für diese Unter-

suchungen der Übergangswiderstand an den Kontaktstellen zu gross. Es wurden deshalb Quecksilberelektroden versucht, wie sie in Fig. 4 dargestellt sind: Die hier zylindrischen Kristallplatten sitzen in der Bohrung einer schwefelarmen Paragummiplatte, so dass das Quecksilber die Kristallflächen vollständig bedeckt, während die Elastizität des Gummis eine möglichst geringe Behinderung der Piezodeformationen gewährleistet. Solche Quecksilberelektroden haben sich bei Hysteresis-Aufnahmen im Frequenzgebiet von $5 \cdot 10^3$ bis 10^5 Hz gut bewährt. Für alle andern Untersuchungen wurden jedoch aufgedampfte Goldelektroden in der durch Fig. 5 wiedergegebenen Anordnung benützt.

Das massive Kupfergefäss mit den wärmeisolierenden Ausführungen erlaubte die Anwendung irgendwelcher Thermostaten oder Temperaturbäder. Mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement wurde die Temperatur in unmittelbarer Nähe des Kristalls auf $0,1^\circ$ genau gemessen. Um einen raschen Temperatúrausgleich zu erreichen, wurde das Gefäss bei manchen Untersuchungen durch das Kupferrohr ausgepumpt und mit H_2 bzw. D_2 gefüllt. Durch Beigabe einer Spur P_2O_5 konnte die störende Oberflächenleitfähigkeit vermieden werden. Die Messungen erfolgten bei konstanter oder sehr langsam ansteigender Temperatur.

Es wurden stets Parallelmessungen an schweren und leichten Seignettesalz-Kristallen ausgeführt. Das war nötig, weil über einzelne der hier untersuchten Eigenschaften noch keine Messungen an gewöhnlichem Seignettesalz existierten, oder weil solche zuwenig genau oder unter nicht reproduzierbaren Verhältnissen gewonnen waren. Zum Vergleich zwischen schwerem und leichtem Seignettesalz wurden wenn immer möglich Kristallpräparate gleicher Form und Grösse verwendet, so dass unkontrollierbare Einflüsse weitgehend ausgeschaltet sind.

IV. Ergebnisse.

Fig. 6 gibt die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten für kleine Feldstärken in Richtung der a -Achse wieder, wie sie aus den Brückenmessungen gewonnen wurde. Die Kurven zeigen die charakteristischen Spitzen an den Curiepunkten. Für leichtes Seignettesalz steigt dort die Dielektrizitätskonstante ϵ_a in Übereinstimmung mit den Angaben von KURTSCHATOW ⁽²⁾ bis zu Werten von der Grössenordnung 4000, während sie zwischen den Curiepunkten wieder auf etwa 150 abfällt. Die an verschiedenen Kristallpräparaten gemessenen Werte weichen manchmal etwas

voneinander ab. Schweres Seignettesalz zeigt stets kleinere Werte als leichtes. Der auffallendste Unterschied ist aber die Verschiebung der Curiepunkte: Während diese für gewöhnliches Seignettesalz in Übereinstimmung mit den Messungen von MÜLLER (1) bei -18° bzw. $+23^{\circ}$ C gefunden wurden, liegen sie für schweres Seignettesalz bei -22° bzw. $+35^{\circ}$ C. Der Unterschied von -4° bzw. $+12^{\circ}$ als Isotopeneffekt ist recht gross. Isotopeneffekte ähnlicher Grösse sind bis jetzt nur beim Dichtemaximum von

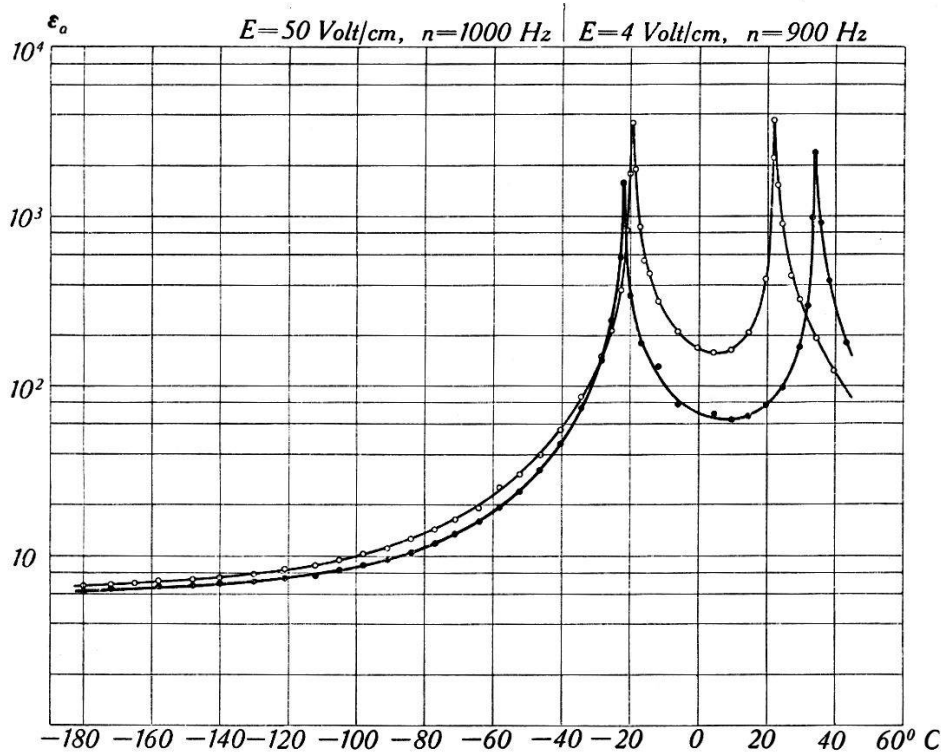


Fig. 6.

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten. a -Achse.

o = $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ • = $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$.

H_2O und bei den Tieftemperaturumwandlungen von H_2S , H_2Se (23) und NH_4Cl (24) bekannt geworden.

Auch bei tiefen Temperaturen, wo die Dielektrizitätskonstanten wieder auf normale Werte gesunken sind, zeigen sich zwischen schwerem und leichtem Seignettesalz noch deutliche Unterschiede. Sie treten allerdings in der logarithmischen Darstellung von Fig. 6 wenig hervor. Dem Beispiel Müllers folgend, haben wir deshalb in Fig. 7 für Temperaturen ausserhalb der Curiepunkte die reziproke Suszeptibilität $1/\kappa_a = 4\pi/\epsilon_a - 1$ aufgetragen. Die für gewöhnliches Seignettesalz erhaltene Kurve deckt sich vollständig mit der von Müller publizierten.

Für die beiden andern kristallographischen Hauptachsen fehlten bis heute Messungen der Dielektrizitätskonstanten über

ein ausgedehntes Temperaturgebiet. Unsere in Fig. 8 und Fig. 9 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass auch in diesen Richtungen eine deutliche Temperaturabhängigkeit besteht. Die Werte für

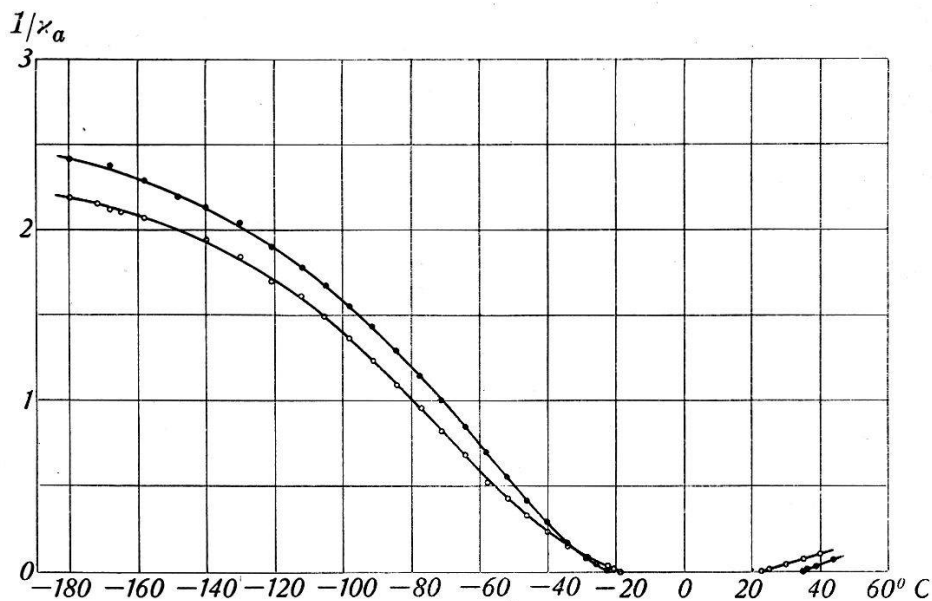


Fig. 7.

Reziproke Suszeptibilität ausserhalb der Curiepunkte.

o = $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ • = $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$.

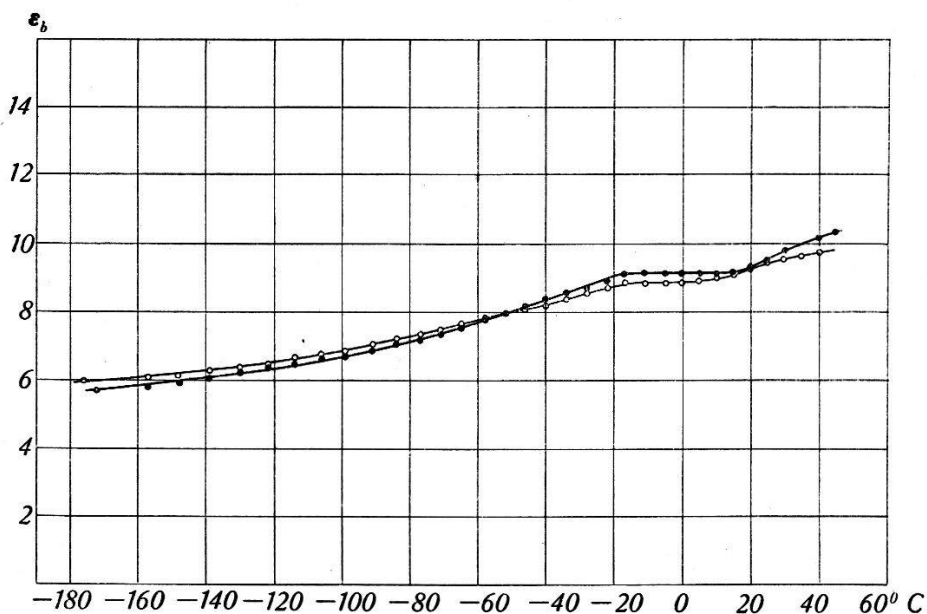


Fig. 8.

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten.

b-Achse $E = 50 \text{ Volt/cm}$ $n = 1000 \text{ Hz}$.

o = $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ • = $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$.

ϵ_b und ϵ_c steigen stetig von 6 bzw. 5 bei -180°C auf 10 bei $+40^\circ \text{C}$. Im kritischen Temperaturgebiet zeigt sich bei ϵ_b eine leichte Abweichung vom normalen Temperaturgang, während eine solche

bei ϵ_c kaum angedeutet ist. Bei Zimmertemperatur haben MÜLLER⁽¹⁾ und auch DOBORZYNSKI⁽⁴⁾ Werte für ϵ_b und ϵ_c gemessen, die mit unseren übereinstimmen, während die von SCHWARTZ⁽¹⁸⁾ und KÖRNER⁽²²⁾ angegebenen Grössen offenbar nicht haltbar sind. Der Unterschied zwischen schwerem und leichtem Seignettesalz zeigt sich in den Dielektrizitätskonstanten dieser Achsen nur sehr schwach. Immerhin ist zu bemerken, dass die Kurven des schweren Salzes bei tiefen Temperaturen unterhalb, bei hohen oberhalb derjenigen des leichten verlaufen.

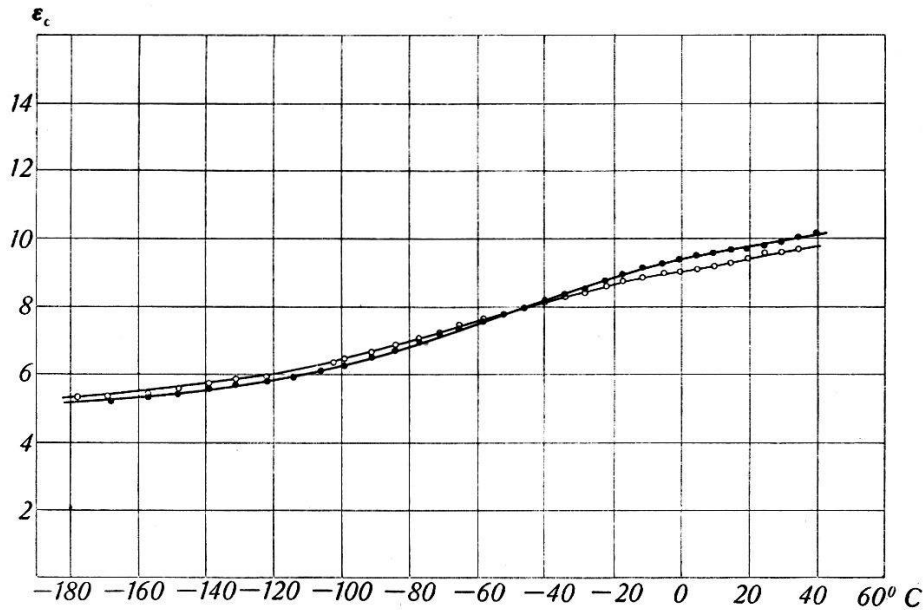


Fig. 9.

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten.

c-Achse $E = 50$ Volt/cm $n = 1000$ Hz.

o = $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ • = $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$.

Eine Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei kleinen Feldstärken konnte für Frequenzen zwischen 100 und 10000 Hz in keinem Falle beobachtet werden. Die in Fig. 10 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass auch in der *a*-Richtung und für Temperaturen zwischen den Curiepunkten keine wesentliche Dispersion besteht. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Angaben von ZELENY und VALASEK⁽²¹⁾, obwohl unsere Messungen absichtlich bei der gleichen Temperatur und derselben Feldstärke ausgeführt wurden. Der von diesen Autoren gefundene Anstieg der Dielektrizitätskonstanten gegen kleine Frequenzen scheint nicht reell zu sein, umsomehr, als auch DOBORZYNSKI⁽⁴⁾ in diesem Gebiet keine Dispersion findet.

Feldstärkeabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten wurde nur in der *a*-Achse und in der Nähe der Curietemperaturen ge-

funden. Für die Brückenmessungen in diesem Gebiete wurden deshalb extrem kleine Feldstärken verwendet. Bei grossen Feldstärken treten zufolge der Hysterese Oberschwingungen der zur Messung angelegten Wechselspannung auf, so dass die Brücke nicht mehr völlig ins Gleichgewicht gebracht werden kann. Die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften bei höheren Feldstärken wurde daher ausschliesslich mit Hilfe der Braunschen Röhre ausgeführt.

Von besonderem Interesse ist die Temperaturabhängigkeit der Hysterese- und Sättigungserscheinungen. Tafel Ia und Ib zeigen

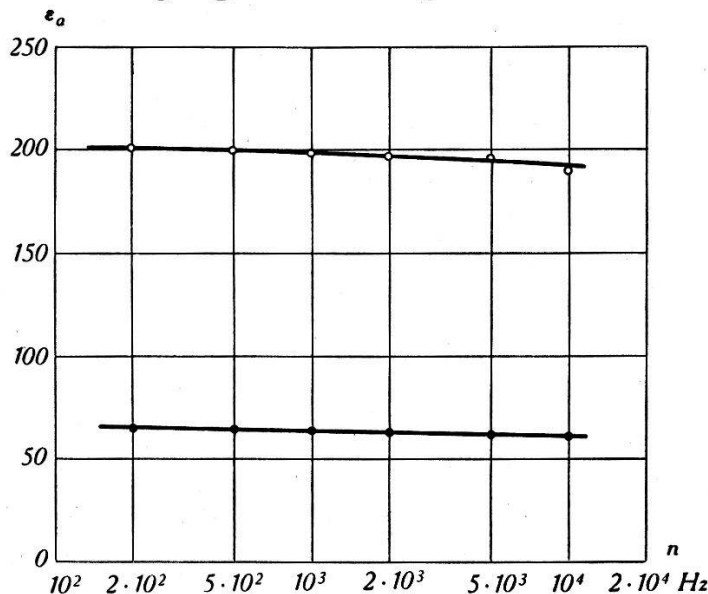


Fig. 10.

Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten.

a -Achse $t = 0^\circ \text{C}$ $E = 8,5 \text{ Volt/cm}$.

o = $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, • = $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$.

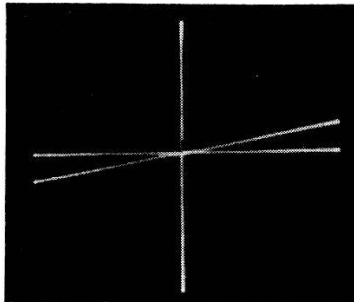
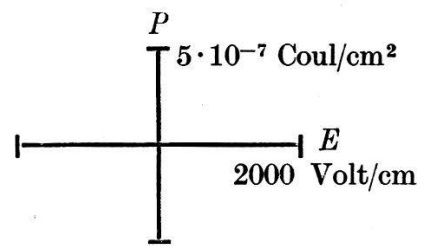
Oszillogramme einer Messreihe an leichtem bzw. schwerem Seignettesalz. Es fällt sofort auf, dass beim schweren Salz die Hysterese-Kurven bei gleichem Masstab höher und breiter sind.

Die aus den Hysterese-Kurven entnommene remanente Polarisation P_0 ist in Fig. 11 als Funktion der Temperatur aufgetragen: Von den Curiepunkten weg steigen die Kurven zu einem Maximum in der Gegend von 0°C . Der Maximalwert beträgt für das schwere Salz $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ Coul/cm}^2$, für das leichte dagegen nur $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ Coul/cm}^2$. Die Polarisierungen, die SAWYER und TOWER ⁽²⁰⁾ bestimmt haben, sind etwas kleiner, dagegen stimmen die von DAVID ⁽³⁾ bei Zimmertemperatur gefundenen Werte mit unseren Messungen gut überein. Über den Zusammenhang der hier gemessenen Polarisationskurven mit der spezifischen Wärme soll an anderer Stelle berichtet werden ⁽²⁸⁾.

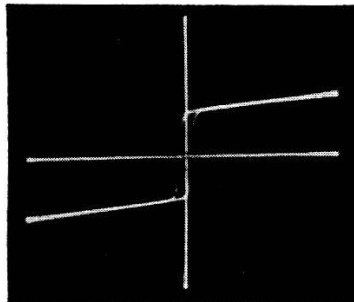
Hysteresis-Kurven bei verschiedenen Temperaturen

$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

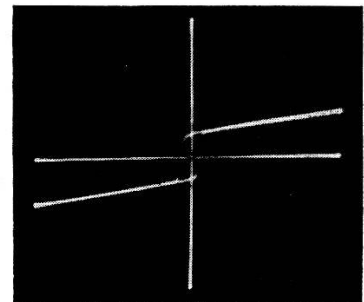
$a = 2,7$ $b = 13,5$ $c = 18,3 \text{ mm}$ $n = 50 \text{ Hz}$



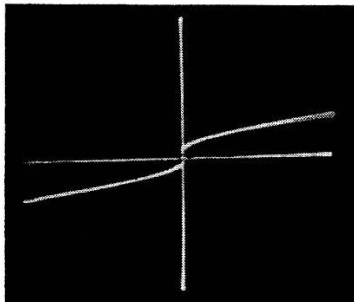
$-19,5^\circ$



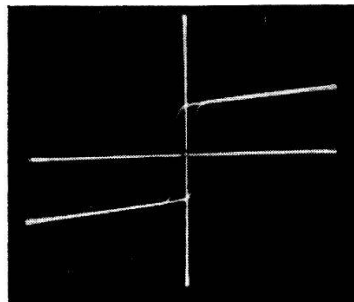
$-5,6^\circ$



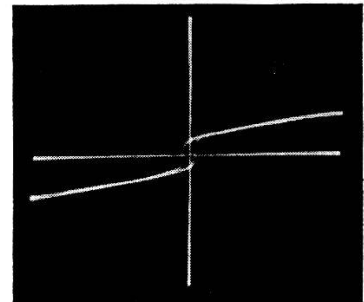
$21,2^\circ$



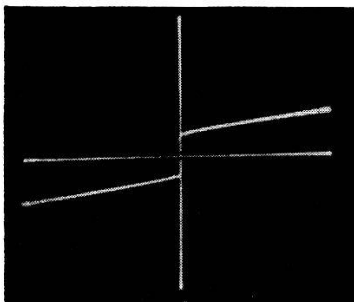
-16°



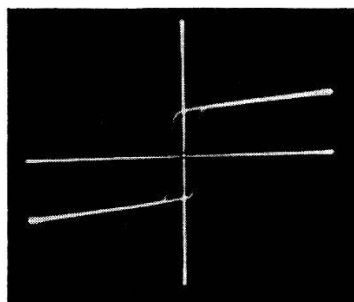
$2,5^\circ$



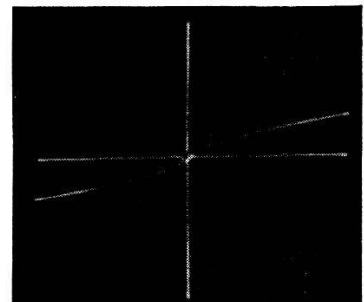
$22,5^\circ$



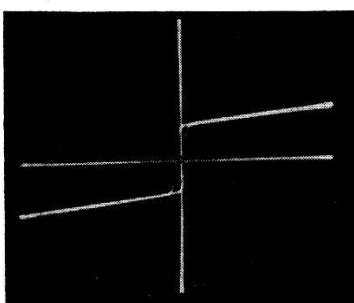
-15°



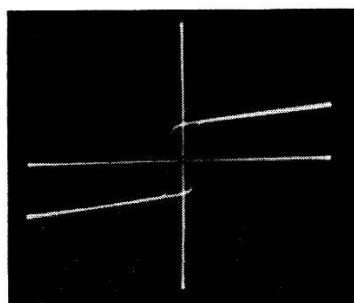
10°



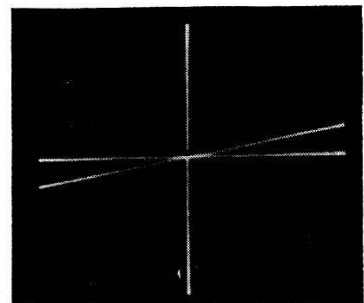
25°



$-11,1^\circ$



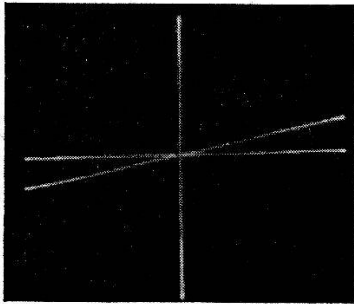
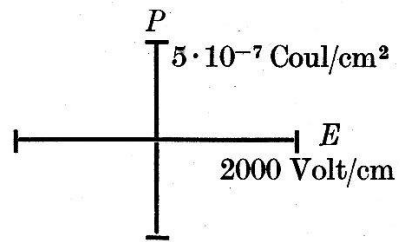
$17,5^\circ$



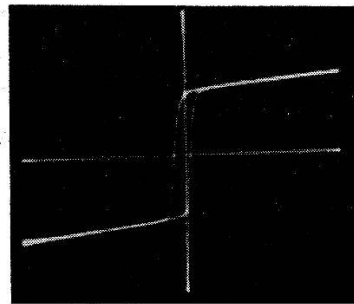
27°

Tafel Ib.

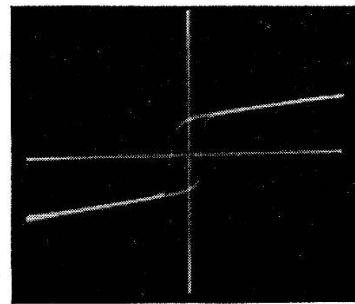
Hysteresis-Kurven bei verschiedenen Temperaturen

KNaC4H2D2O6 \cdot 4 D2O $a = 2,7$ $b = 13,5$ $c = 18,3$ mm $n = 50$ Hz

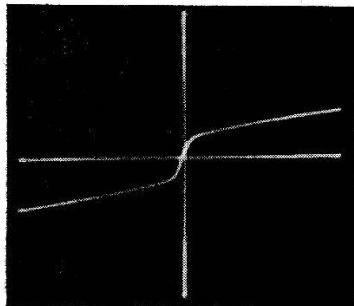
-19,5°



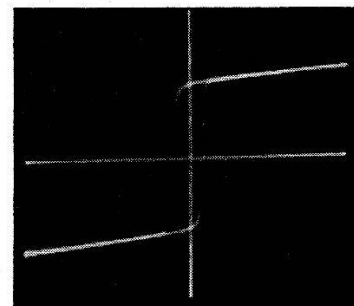
-9,7°



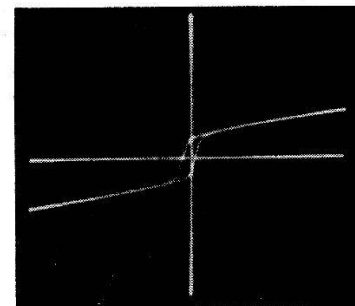
31,2°



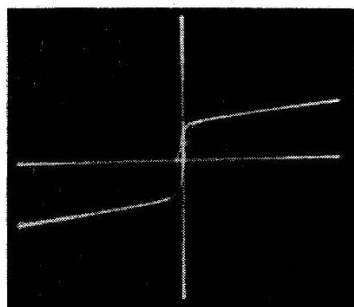
-18,1°



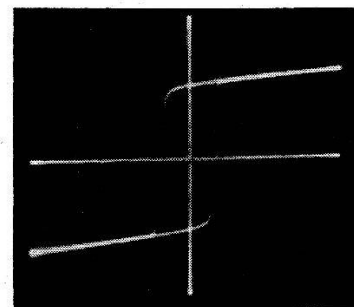
0°



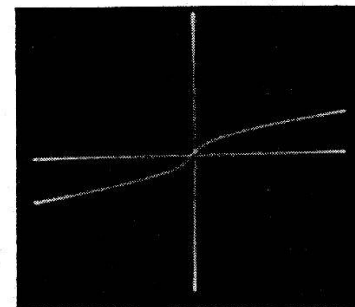
33,2°



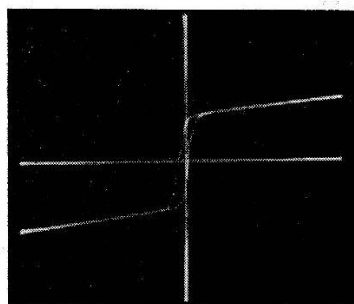
-16,7°



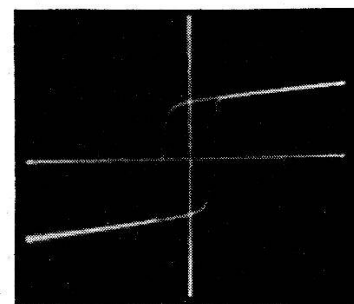
12,5°



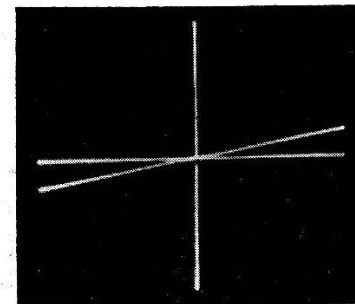
35°



-15,3°



22,5°



37,5°

Im Gegensatz zur Sättigungspolarisation scheint die Koerzitivfeldstärke etwas mit den einzelnen Kristallindividuen zu schwanken. An schwerem Seignettesalz sind jedoch durchwegs wesentlich breitere Hysterisis-Schleifen gemessen worden als an leichtem. Die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke E_c ist in Fig. 12 dargestellt, wobei die Werte den in Tafel I reproduzierten Messreihen entnommen sind. Auffallend ist, dass das Maximum dieser Kurven gegenüber dem Maximum der entsprechenden Polarisationskurven von Fig. 11 nach höheren Temperaturen verschoben ist. Aus der von MÜLLER (1) entwickelten phäenomenologischen

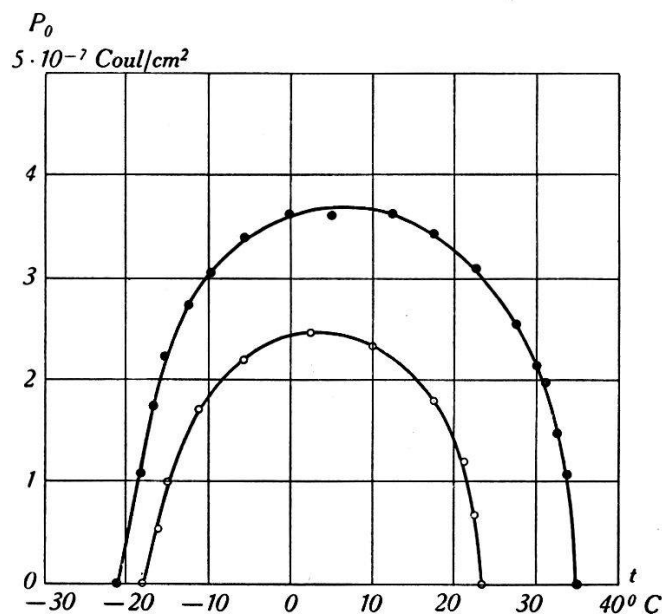


Fig. 11.

Temperaturabhängigkeit der remanenten Polarisation.
 $n = 50$ Hz $a = 2,7$ $b = 13,5$ $c = 18,3$ mm.
 $\circ = \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\bullet = \text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$.

Theorie der Seignetteelektrizität folgt übrigens ein Zusammenhang zwischen der remanenten Polarisation P_0 und der Koerzitivfeldstärke E_c . Danach sollte der Ausdruck $P_0/E_c = \text{const.}$ unabhängig von der Temperatur sein, was unsere Messungen aber nicht bestätigen.

Mit den Angaben anderer Autoren verglichen, zeigen unsere Hysterisis-Kurven stets sehr steile, fast sprunghafte Anstiege der Polarisation bei der Koerzitivfeldstärke. Eine Abhängigkeit dieser Steilheit von der Kristalldicke, wie sie MÜLLER (1) findet, haben wir nicht feststellen können, was offenbar für die Güte der hier verwendeten Elektroden spricht. Zufolge der grossen Steilheit sind bei unsern Messungen Sättigungspolarisation P_s und remanente Polarisation P_0 nahezu gleich.

Über die Frequenzabhängigkeit der Hysterisis- und Sättigungserscheinungen von Seignettesalz ist bis heute nicht viel bekannt geworden. Einzig GOEDECKE (6) gibt an, dass bei einer Frequenz von 10^5 Hz Hysterisis und Sättigung verschwunden seien. Es war nun naheliegend, diesen Abfall näher zu untersuchen um festzustellen, ob diese Dispersionsstelle bei schwerem Seignettesalz vielleicht verschoben sei. Die Tafeln II und III zeigen diesbezügliche Aufnahmen: Zunächst bemerkt man mit steigender Frequenz lediglich eine Verbreiterung der Hysterisischleifen und eine geringe Verflachung der steilen Anstiege. Von 1000 bis

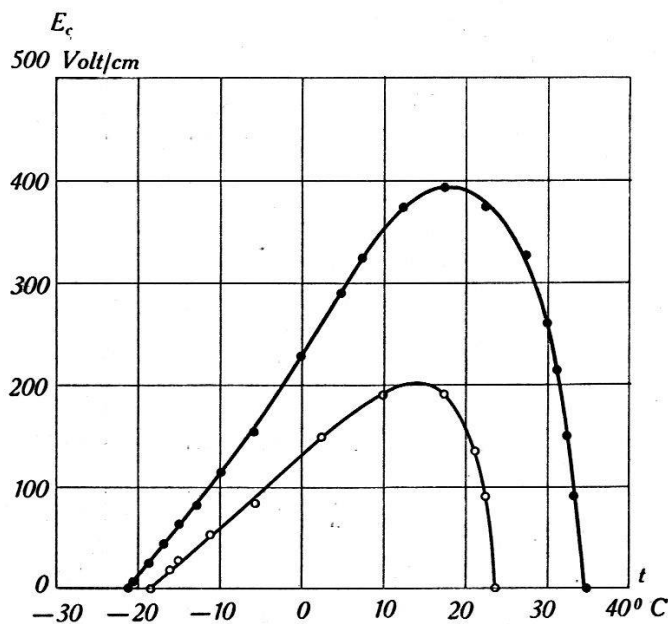
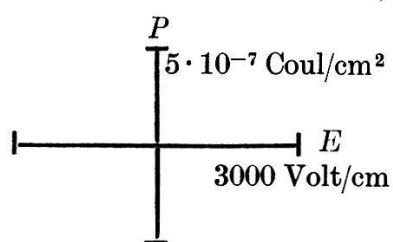


Fig. 12.

Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke.

$n = 50$ Hz $a = 2,7$ $b = 13,5$ $c = 18,3$ mm.
 $o = \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\bullet = \text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$.

2000 Hz an machen sich zudem Oberschwingungen bemerkbar, die wahrscheinlich mit den Eigenschwingungen der Kristalle zusammenhängen (4) (25). Bis zu 20000 Hz werden aber bei hohen Feldstärken immer noch die gleichen Sättigungspolarisationen erreicht wie bei 50 Hz. Bei noch höheren Frequenzen jedoch werden die Schleifen so breit und flach, dass bei den verwendeten Feldstärken keine Sättigung mehr eintritt. Zudem sind die Kurven, offenbar durch die überlagerten mechanischen Schwingungen stark deformiert. Bei 10^5 Hz nehmen die Hysterisischleifen Formen an, wie sie von SAWYER und TOWER (20) und von MÜLLER (1) bei der Verhinderung der piezoelektrischen Deformationen durch Anwendung grosser Drucke gefunden wurden. Im Gegensatz zu den Angaben von GOEDECKE (6) finden wir aber auch bei diesen

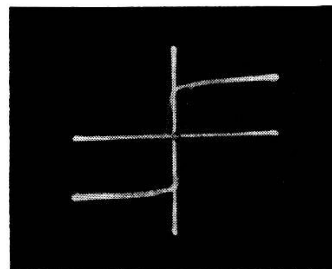
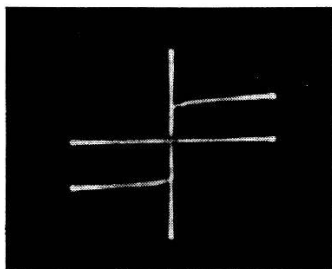


Hysteresis-Kurven
 bei verschiedenen Frequenzen
 $a = 0,85$ $b = 10,5$ $c = 11$ mm

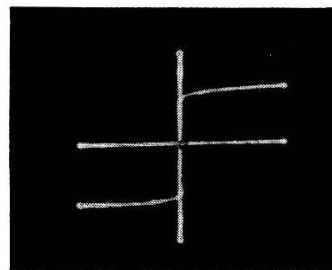
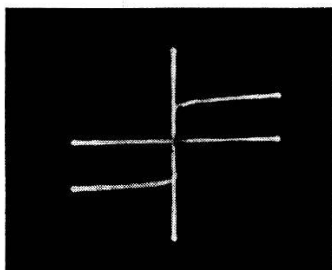
KNaC4H4O6 · 4 H2O

KNaC4H2D2O6 · 4 D2O

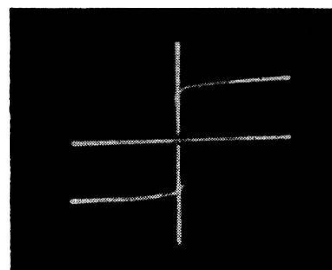
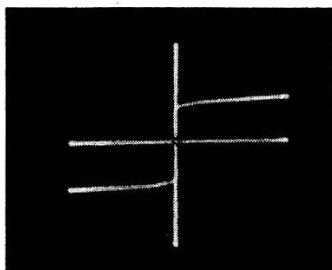
$n = 100$ Hz



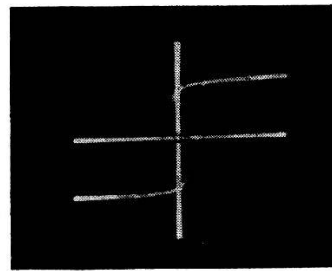
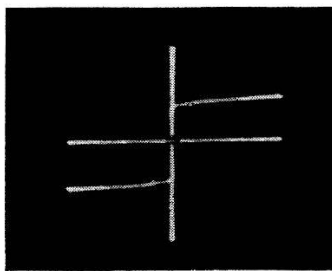
$n = 200$ Hz



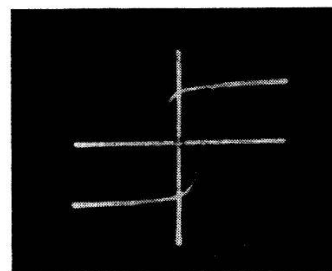
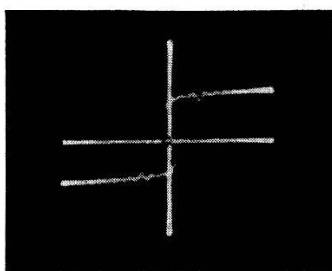
$n = 500$ Hz



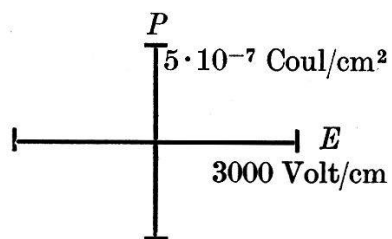
$n = 1000$ Hz



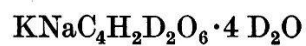
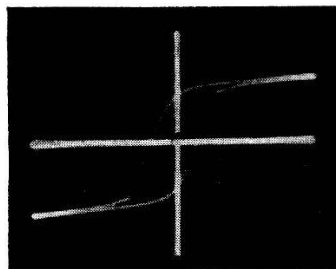
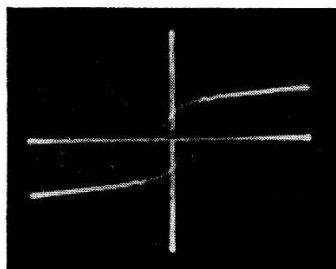
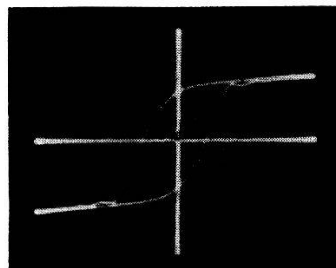
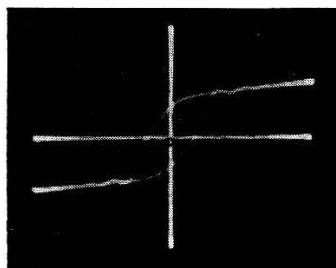
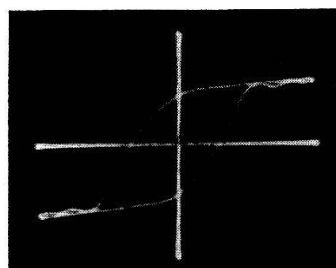
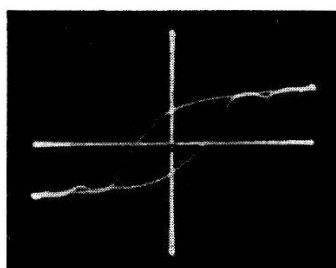
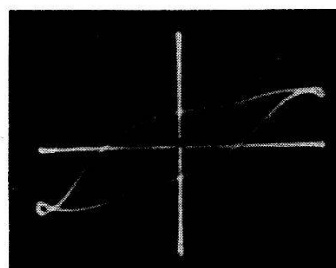
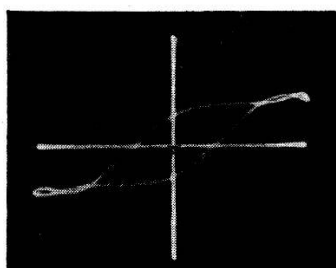
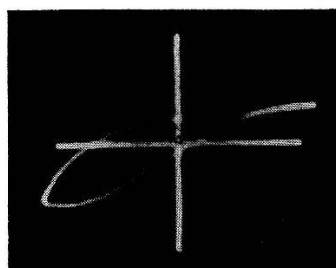
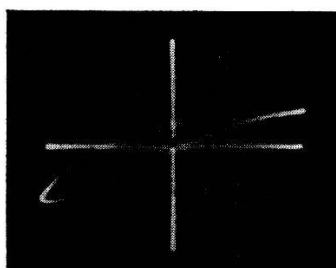
$n = 2000$ Hz



Tafel III.



Hysteresis-Kurven
bei verschiedenen Frequenzen
 $a = 0,75$ $\varnothing = 5,15$ mm


 $n = 5 \cdot 10^3$ Hz

 $n = 10^4$ Hz

 $n = 2 \cdot 10^4$ Hz

 $n = 5 \cdot 10^4$ Hz

 $n = 10^5$ Hz


Frequenzen immer noch beträchtliche Hysteresisverluste. Der Unterschied ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass Goedecke mit grösseren Kristallen und kleineren Feldstärken gearbeitet hat. Mit noch höheren Frequenzen konnte leider, besonders wegen der grossen Verluste im Kristall, nicht mehr gemessen werden. Bei schwerem Seignettesalz machen sich die Störungen durch Oberschwingungen erst bei etwas höheren Frequenzen bemerkbar als bei leichtem Salz; im übrigen scheint jedoch diese Dispersion in beiden Kristallen ungefähr gleich zu verlaufen.

V. Diskussion.

Die auffallenden Unterschiede im dielektrischen Verhalten zwischen schwerem und leichtem Seignettesalz, insbesondere die Verschiebung der Curiepunkte und die Änderung der Sättigungspolarisation, zeigen deutlich, dass die Wasserstoffatome für die Anomalien dieser Kristalle von bestimmendem Einfluss sind. Die durch die Röntgenanalyse von KH_2PO_4 nahegelegte Vermutung, dass die Seignettelektrizität mit der besonderen Art der Wasserstoffbindungen zusammenhängt, wird also durch die gemessenen Isotopeneffekte an Seignettesalz gestützt.

Leider ist das Wesen der Hydrogenbindungen noch nicht völlig geklärt (²⁶). HUGGINS (²⁷) hat versucht, die Potentialkurve einer OHO-Brücke zu berechnen, unter der Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen dem H- und je einem O-Atom durch ein Potential beschrieben werden kann, wie es aus den Bandenspektren für das OH-Molekül bestimmt wurde: Bei O—O-Abständen, die grösser sind als 2,65 Å, findet er für die Lage des H-Kerns auf der Verbindungslinie der beiden O-Zentren zwei Potentialmulden, die durch einen niederen Potentialberg voneinander getrennt sind. Für kleinere O—O-Abstände dagegen ergibt die Rechnung nur ein Potentialminimum im Zentrum der Verbindungslinie. Danach wären die H-Brücken in KH_2PO_4 , wo die O—O-Distanz zu 2,54 Å gemessen wurde, geradlinig und symmetrisch. Im Gegensatz dazu wird man aus dem dielektrischen Verhalten der Kristalle eher auf gewinkelte $\text{O}/\text{H}\backslash\text{O}$ -Brücken schliessen, die dann ein Dipolmoment besitzen. Eine derartige Winkelung könnte wohl durch die Wechselwirkung der beiden O-Atome bedingt sein, die ja in den Berechnungen von HUGGINS vollkommen vernachlässigt wurde.

Die Annahme, dass sich die $\text{O}/\text{H}\backslash\text{O}$ -Dipole im Kristall um die O—O-Verbindungslinie drehen können, führt wieder zu

den in der Einleitung erwähnten Theorien zurück, ergibt aber darüberhinaus eine einfache Erklärung für die Unterschiede im dielektrischen Verhalten der verschiedenen Hauptachsen des Kristalls: Im KH_2PO_4 -Gitter liegen je 4 O—O-Zentralen der Wasserstoffbrücken ungefähr parallel zu den beiden a -Achsen⁽¹⁵⁾. Ein Feld in Richtung der c -Achse vermag also alle 8 Dipole des Elementarbereiches auszurichten, während ein Feld parallel a nur die Hälfte davon beeinflussen kann. Die Tatsache, dass die spontane Polarisierung bei KH_2PO_4 nur in der c -Achse und nicht auch in der a -Achse auftritt, wird so auf die spezielle Lage der OHO-Brücken im Kristallgitter zurückgeführt. Ähnliche Verhältnisse werden auch beim Seignettesalz vorliegen.

Um das Verhalten von Seignettesalz bei tiefen Temperaturen zu deuten, muss man annehmen, dass die Rotation der H-Kerne um die O—O-Zentrale noch durch Gitterkräfte beeinflusst wird. Offenbar gibt es in den Hydrogenbindungen des Gitters für den H-Kern eine bestimmte, durch ein Potentialminimum ausgezeichnete Lage, die er bei tiefen Temperaturen einnimmt. Wegen der Kristallsymmetrie werden diese Lagen in den einzelnen H-Brücken der Basiszelle so angeordnet sein, dass der Kristall im Grundzustand unpolar bleibt. Erst bei höheren Temperaturen, wo auch die energetisch höheren Lagen besetzt werden, kann die Wechselwirkung zwischen den einzelnen H-Brücken sich voll auswirken und zur spontanen Polarisierung führen. Die spezifisch seignetteelektrischen Eigenschaften treten also erst mit dem Übergang zu höheren Zuständen des Systems auf. Da die Lage der höheren Energieniveaus stets von der Masse abhängt, werden damit auch die beträchtlichen Isotopeneffekte im dielektrischen Verhalten von Seignettesalz verständlich.

Es ist zu hoffen, dass es gelingt, die Hydrogenbindung quantenmechanisch zu behandeln und die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilen des Kristallgitters rechnerisch zu erfassen. Solange die Kristallstruktur des Seignettesalzes nicht bekannt ist, wird man dabei in mancher Beziehung auf den Vergleich mit Kaliummetaphosphat angewiesen sein. Wir haben daher die Untersuchung von schwerem Kaliumphosphat KD_2PO_4 begonnen. Ferner hoffen wir Messungen an anderen Deuteriumformen des Seignettesalzes ausführen zu können. Wir denken vor allem an die Verbindung $\text{KNaC}_4\text{D}_2\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, wo die an C gebundenen H-Atome des Weinsäurerestes durch D-Atome ersetzt sind. Dadurch soll die Frage entschieden werden, ob auch diese Wasserstoffatome an den dielektrischen Anomalien wesentlich beteiligt sind. Leider ist es aus chemischen Gründen nicht möglich, die Wasser-

stoffe in den Hydroxylgruppen des Weinsäurerestes und diejenigen des Kristallwassers getrennt zu ersetzen, so dass eine weitere Lokalisierung auf diesem Wege nicht gelingt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Scherrer danke ich für das stets fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. Ebenso danke ich dem Aluminiumfonds Neuhausen, der für die Ausführung der Untersuchungen Mittel zur Verfügung stellte.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

Literaturverzeichnis.

- (1) MÜLLER, Phys. Rev. **47**, 175, 1935.
 - (2) KOURTSCHATOV, Le champ moléculaire dans les diélectriques, Paris 1936.
 - (3) DAVID, Helv. Phys. Acta **8**, 431, 1935.
 - (4) DOBORZYNSKI, Bull. Acad. Pol. A, 1938, 37.
 - (5) BANTLE und BUSCH, Helv. Phys. Acta **10**, 261.
 - (6) GOEDECKE, ZS. f. Phys. **94**, 574, 1935.
 - (7) MASON, Phys. Rev. **55**, 775, 1939.
 - (8) VIGNESS, Phys. Rev. **46**, 255, 1934.
 - (9) HINZ, ZS. f. Phys. **111**, 617, 1939.
 - (10) WILSON, Phys. Rev. **54**, 1003, 1938.
 - (11) STAUB, Helv. Phys. Acta **7**, 1 und 480, 1934.
 - (12) FOWLER, Proc. Roy. Soc. **149**, 1, 1935.
 - (13) MÜLLER, Phys. Rev. **47**, 947, 1935 und **50**, 547, 1936.
 - (14) BUSCH, Helv. Phys. Acta **11**, 269, 1938.
 - (15) WEST, ZS. f. Krist. **74**, 306, 1930.
 - (16) ROBERTSON and WOODWARD, J. Chem. Soc. **58**, 1936.
 - (17) ROBERTSON and UBBELOHDE, Nature **139**, 504, 1937.
 - (18) SCHWARTZ, Elektr. Nachr.-Techn. **9**, 481, 1932.
 - (19) ERLLENMEYER, BITTERLIN und WEBER, Helv. Chim. Acta **22**, 701, 1939.
 - (20) SAWYER and TOWER, Phys. Rev. **35**, 269, 1930.
 - (21) ZELENY and VALASEK, Phys. Rev. **46**, 450, 1934.
 - (22) KÖRNER, ZS. f. Phys. **103**, 170, 1936.
 - (23) KRUIS und CLUSIUS, ZS. f. phys. Chem. **38**, 156, 1937.
 - (24) SMITS, MULLER und KRÖGER, ZS. f. phys. Chem. **38**, 177, 1937.
 - (25) BUSCH, Helv. Phys. Acta **6**, 315, 1933.
 - (26) EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.
 - (27) HUGGINS, J. phys. Chem. **40**, 1936.
 - (28) BANTLE und SCHERRER, Nature **143**, 980, 1939.
-