Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 6 (1933)
Heft: V

Artikel: Anomale Dispersion der Dielektrizitäts-Konstanten von Seignettesalz
Autor: Busch, Georg
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110279

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 26.07.2025

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

Anomale Dispersion der Dielektrizitäts-Konstanten von Seignettesalz

von **Georg Busch** (E. T. H. Zürich).

(1. VII. 33.)

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, dass die von ERRERA[1]) gefundene anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstanten von Seignettesalz keine molekulare Eigenschaft der Substanz ist, sondern dass sie auf piezoelektrischem Mitschwingen des ganzen Kristalles beruht. Ferner wurde der Einfluss der Temperatur auf die Frequenz der Eigenschwingung eines Seignettesalzkristalles untersucht.

A. Einleitung und Problemstellung.

Anlass zur vorliegenden Arbeit gab eine Publikation ERRERA's über die Dispersion elektrischer Wellen in festen Körpern, speziell in Seignettesalz-Kristallen (SSK). Diese enthält u. a. eine Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten (DK) als Funktion der Frequenz und der Stärke des am Kristall liegenden Feldes. Das Resultat zeigt eine deutlich ausgeprägte *anomale* Dispersion im Frequenzbereich von $1.5.10^5$ Hertz ($\lambda = 2000$ m) bis 2.10^4 Hertz ($\lambda = 15{,}000$ m). Von hohen nach tiefen Frequenzen schreitend, fällt die DK vom Werte ca. 80 bei etwa 2000 m zu immer kleineren, schliesslich negativen Werten, bis -400 ab, steigt sodann, bei 1500 m ein Maximum von $+700$ annehmend, auf und sinkt langsam auf Beträge, die von der Feldstärke stark abhängen, aber jedenfalls stets höher liegen als jene, welche den Frequenzen oberhalb des anomalen Dispersionsgebietes entsprechen. Das von ERRERA beobachtete „hörbare Vibrieren" des Kristalles im Bereich der negativen DK-Werte, liess uns vermuten, dass diese anomale Dispersion dank der starken piezoelektrischen Aktivität des SS in dem bekannten piezoelektrischen *Resonanzeffekt* begründet ist, wie er von CADY und vielen andern Autoren besonders am Quarz theoretisch und experimentell weitgehend untersucht und verwertet worden ist.

Der genannte Effekt besteht bekanntlich darin, dass geeignet aus einem piezoelektrischen Kristall herausgeschnittene Platten in

[1]) J. ERRERA, Phys. Ztschr. XXXII, 369 (1931).

einem elektrischen Wechselfeld zu mechanischen Schwingungen angeregt werden können, deren Frequenz durch die geometrischen Abmessungen der Kristallplatten genau festgelegt sind. Dass es sich um diesen makroskopischen Effekt, und nicht um irgendeine molekulare oder speziell dem SS-Gitter zuzuschreibende Eigenschaft handelt, dafür spricht zweierlei. Erstens wird an Platten, welche aus pulverisiertem SS gepresst sind, nichts ähnliches festgestellt. Zweitens liegt die Frequenz, bei welcher die anomale Dispersion auftritt, sehr tief, so dass man sie nur als Eigenfrequenz von anormal schweren, lose gebundenen oder stark gedämpften Atom- oder Molekülgruppen deuten könnte. Die Frage kann experimentell dadurch entschieden werden, dass der Verlauf der DK als Funktion der Frequenz an verschiedenen Kristallproben verfolgt wird, deren Dimensionen sukzessive verändert werden. Überdies muss der Einfluss der Temperatur untersucht werden, da das elektrische Verhalten des SS sehr temperaturempfindlich ist, wie dies aus früheren Arbeiten von VALASEK[1]), SCHULWAS-SOROKIN[2]), KOBEKO-KURTSCHATOW[3]) u. a. hervorgeht.

B. Messmethode und Apparatur.

1. *Methode.*

Da im wesentlichen nur der Verlauf der Dispersionskurve zu ermitteln ist, d. h. keine absoluten Werte der DK bekannt zu sein brauchen, genügt es, die Kapazität eines kleinen Plattenkondensators als Funktion der Frequenz des angelegten Wechselfeldes zu messen, dessen Dielektrikum eine geeignet aus einem SSK geschnittene Platte ist. Diese wird so orientiert, dass alle Flächen senkrecht zu den kristallographischen Axen stehen und das Feld die Richtung der a-Axe hat. Zur Messung der DK ist eine Nernst'sche Brücke sehr gut geeignet, die gestattet, Frequenz und Feldstärke in weiten Grenzen zu ändern und eine allfällige Leitfähigkeit des Kondensators leicht zu kompensieren.

2. *Aufbau der Messbrücke.*

In Fig. 1 ist die Anordnung schematisch dargestellt. C_1, C_2, C_3 und C_4 sind gebräuchliche Drehkondensatoren von 990 cm

[1]) J. VALASEK, Phys. Rev. XVIII, 422 (1921); Phys. Rev. XIX, 478 (1922); Phys. Rev. XXIII, 114 (1924); Phys. Rev. XV, 537 (1920).

[2]) R. D. SCHULWAS-SOROKIN, Ztschr. f. Phys. **73**, 700 (1931).

[3]) P. KOBEKO und J. KURTSCHATOW, Ztschr. f. Phys. **66**, 192 (1930).

Maximalkapazität. C_2, C_3 und C_4 bleiben während allen Messungen unverändert, während C_1 als Messkondensator mit Feinregulierung, Skala und Ablesefernrohr ausgebildet ist. $K(C,W)$ bezeichnet den zu C_1 parallel geschalteten Kristallkondensator, der eine Kapazität C und einen Ohm'schen Widerstand W haben möge, der im Zweige 2 mit Hilfe des variablen Widerstandes R kompensiert wird. J bedeutet eine Indikatorvorrichtung, die für sich kurz besonders beschrieben werden soll. Mittels der Spule S ist die

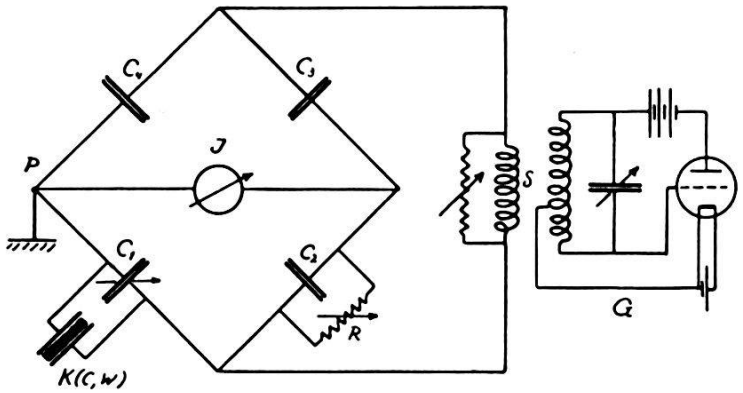

Fig. 1.

Brücke an einen Hochfrequenzgenerator G lose gekoppelt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Brücke in P zu erden. Die Messung geht so vor sich, dass durch Verdrehen des Messkondensators C_1 und Veränderung des Kompensationswiderstandes R die Brücke ins Gleichgewicht gebracht wird. Aus den Gleichgewichtsbedingungen ergeben sich Kapazität und Widerstand, bzw. Phasenwinkel des Versuchskondensators.

3. *Gleichgewichtsbedingungen und Messung.*

Bedienen wir uns der Methode der komplexen Widerstands-Operatoren, so ergibt sich folgendes: w_1, w_2, w_3, w_4 seien die Operatoren der entsprechenden Brückenzweige und lauten so:

$$w_1 = \frac{j\,W}{j - \omega\,W\,(C_1 + C)}\,, \quad w_3 = -\frac{j}{\omega\,C_3}$$

$$w_2 = \frac{j\,R}{j - \omega\,R\,C_2}\,, \quad w_4 = -\frac{j}{\omega\,C_4}$$

ω ist die Kreisfrequenz der an der Brücke liegenden Spannung. Die Gleichgewichtsbedingung heisst

$$w_1 \cdot w_3 = w_2 \cdot w_4,$$

woraus sich durch Einsetzen und Trennung in Real- und Imaginärteil die zwei gleichzeitig zu erfüllenden Bedingungen ergeben

$$W = \frac{C_3}{C_4} \cdot R$$

und

$$C = C_2 \cdot \frac{C_4}{C_3} - C_1.$$

Speziell wurde $C_3 = C_4$ gewählt, wodurch sich das endgültige, vorauszusehende Resultat ergibt:

$$W = R\,; \quad C = C_2 - C_1$$

d. h. die Grösse des Kompensations-Widerstandes misst direkt den Widerstand des Kristallkondensators, während sich seine Kapazität als Differenz zwischen der konstant gehaltenen C_2 und der Messkapazität C_1 ergibt, wobei $C_1 > C_2$ sein kann.

Da für das zu behandelnde Problem keine grosse Genauigkeit erforderlich ist, wurde der Messkondensator mit Hilfe einer im Institut vorhandenen Seibt'schen Kapazitätsmessbrücke geeicht, so dass die Ablesungen sicher bis auf 2% richtig sind.

Auf die Messung des Widerstandes W wurde vorläufig verzichtet; er wurde kompensiert, um die Brücke ins Gleichgewicht zu bringen, aber nur roh gemessen, um ein Bild über den Phasenverlauf zu erhalten.

4. *Empfindlichkeit der Brücke und Messgenauigkeit.*

Die Empfindlichkeit, bzw. die kleinste wahrnehmbare prozentuale Änderung der zu messenden Grösse hängt ausser von der normalen Empfindlichkeit des Galvanometers und der verwendeten Spannung noch von der Anordnung der Brücke ab, was an Hand einer Widerstandsmessung mit Gleichstrom gezeigt werden möge. Ähnliche Verhältnisse werden von JAEGER[1]), GÉRARD[2]) und SCHUSTER[3]) diskutiert. Die Brückenzweige mögen die Widerstände r_1, r_2, r_3, r_4 und g besitzen. Die Messung geschehe bei konstant gehaltener Spannung E an den Enden des zu messenden Widerstandes r_1. Allgemein ist dann der Strom i, der durch das Galvanometer fliesst, durch Anwendung der Kirchhoff'schen

[1]) W. JAEGER, Elektr. Messtechnik.
[2]) E. GÉRARD, Mesures électriques.
[3]) A. SCHUSTER, Phil. Mag. XXXIX, 175 (1895).

Stromverzweigungssätze berechenbar zu

$$i = \frac{r_1 r_3 - r_2 r_4}{r_1 [g (r_2 + r_3) + r_2 (r_3 + r_4)]} \cdot E.$$

Welches ist nun die empfindlichste Anordnung der Brücke, d. h. wie müssen die Widerstände r_1, r_2, r_3, r_4, g gewählt werden, damit eine möglichst kleine prozentuale Änderung noch wahrgenommen werden kann? Durch Differenzieren wird

$$\frac{di}{dr_1} = \frac{r_2 \cdot r_4}{r_1^2 [g (r_2 + r_3) + r_2 (r_3 + r_4)]} \cdot E,$$

woraus

$$\frac{dr_1}{r_1} = \frac{1}{E} r_1 \frac{g (r_2 + r_3) + r_2 (r_3 + r_4)}{r_2 r_4} \cdot di.$$

Wesentlich ist die Frage, wenn die Brücke im Gleichgewicht ist, wo wir also $r_2 r_4 = r_1 r_3$ setzen können. Damit wird

$$\frac{dr_1}{r_1} = \frac{1}{E} \left[g \left(\frac{r_2}{r_3} + 1 \right) + r_2 + r_1 \right] \cdot di. \tag{1}$$

Es ist klar, dass diese kleinste wahrnehmbare Änderung mit zunehmender Messspannung und wachsender Stromempfindlichkeit

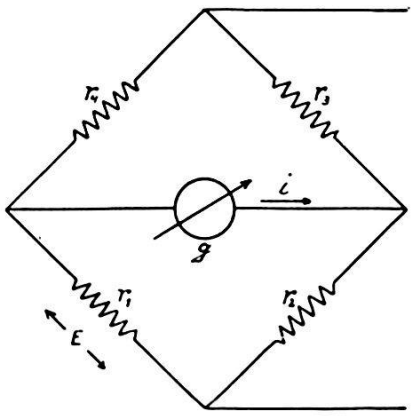

Fig. 2.

$\left(\text{prop.} \frac{1}{di}\right)$ abnimmt. Der Wert des Ausdruckes in der eckigen Klammer enthält jedoch den Einfluss der Brückenwiderstände. Wie man leicht sieht, wird dieser Wert umso kleiner, je grösser r_3 gegenüber r_2 und je kleiner r_2 selbst gehalten wird. Setzt man im Grenzfall $r_2 = 0$, so wird

$$\left(\frac{dr_1}{r_1} \right)_{\text{minimum}} = \frac{1}{E} (g + r_1) \cdot di.$$

Aus praktischen Gründen wurden die eben erwähnten Bedingungen beim Aufbau der Brücke nicht berücksichtigt, sondern die scheinbaren Widerstände aller vier Zweige angenähert gleich gewählt. Dass dieses Vorgehen ganz unbedenklich ist, wird sofort klar, wenn wir in Gleichung (1) $r_1 = r_2 = r_3$ setzen und damit erhalten

$$\frac{dr_1}{r_1} = \frac{2}{E}(g + r_1) \cdot di \tag{2}$$

oder

$$\underline{\frac{dr_1}{r_1} = 2\left(\frac{dr_1}{r_1}\right)_{\text{minimum}}}$$

d. h. die Empfindlichkeit ist im schlimmsten Fall auf die Hälfte der theoretisch erreichbaren gesunken.

Nun ist noch die Grösse des Galvanometerwiderstandes g zu erörtern. Allgemein ist bekannt, dass ein gegebenes Drehspulgalvanometer dann am empfindlichsten ist, wenn sein innerer Widerstand gegenüber dem durch die Messanordnung gebildeten äusseren Widerstand verschwindet und dieser dem aperiodischen Grenzwiderstand des Galvanometers gleich ist. Die Forderung nach geringem inneren Widerstand ist für die Erreichung einer grossen Brückenempfindlichkeit, wie man aus Gleichung (2) sieht, durchaus günstig. Auf rein empirischem Weg wurden die obigen Bedingungen erfüllt, da sich die rechnerische Prüfung der verwendeten Anordnung für Wechselstrom nicht lohnt.

Durch Abschätzung aller scheinbaren Widerstandsgrössen bei einer Frequenz von 10^5 Hertz erhält man als kleinste prozentuale Kapazitätsänderung, die wahrgenommen werden kann, ca. 0,1%, so dass die Messgenauigkeit lediglich durch die früher angegebene Genauigkeit der Eichung und Ablesung von ca. 2% gegeben ist.

5. *Die Indikator-Vorrichtung.*

Als Nullinstrument wurde ein Leybold'sches Drehspulgalvanometer mit einem inneren Widerstand von 26,6 Ohm und einer Empfindlichkeit von ca. 10^{-8} Amp. gewählt. Parallel dazu lag ein Kristalldetektor und ein veränderlicher Shunt. Bei dieser Anordnung zeigte sich aber der Nachteil, dass bei tieferen Frequenzen (um 10^4 und tiefer) die Empfindlichkeit der Brücke so stark abnahm, dass jede Ablesung unmöglich wurde. Schuld ist die geringe Selbstinduktion der Galvanometerspule, deren Widerstand bei so niedrigen Frequenzen gegenüber dem Widerstand des Detektors klein ist. Die Wechselspannung, welche an den

Detektorklemmen liegt, wird so klein, dass der gleichgerichtete Strom keinen genügenden Ausschlag des Galvanometers mehr erzeugt. Diesem Übelstande wurde dadurch abgeholfen, dass mit dem Galvanometer in Serie eine Drosselspule (Sekundärspule eines Klingeltransformators) gelegt wurde. Fig. 3 zeigt die Anordnung schematisch.

6. *Der Kompensationswiderstand.*

Die Kompensation der Leitfähigkeit des Versuchskondensators kann auf verschiedene Arten bewerkstelligt werden. In unserem Frequenzbereich dürften kapazitäts- und selbstinduktionsarm gewickelte Drahtwiderstände oder Flüssigkeitswiderstände am gebräuchlichsten sein. Die ersten zeigen den Nachteil, dass sie nur sprunghaft verändert werden können, was sich besonders unangenehm auswirkt bei der Kompensation von Widerständen, die innerhalb weiter Grenzen (5.10^3 bis 10^6 Ohm)

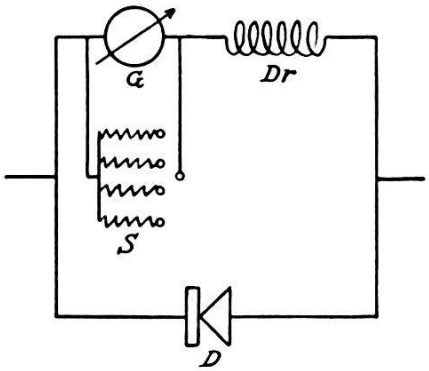

Fig. 3.

G = Galvanometer. Dr = Drossel. S = Shunt. D = Detektor.

variieren, wie dies bei unseren Messungen der Fall ist. Ebenso umständlich dürfte die Handhabung von Flüssigkeitswiderständen sein, deren Werte durch Änderung der Konzentration des Elektrolyten variiert werden. Wertvoll und bequem ist ein Widerstand, der in möglichst grossen Grenzen durch einen einzigen Handgriff verändert werden kann, wie z. B. ein Drehkondensator. Dabei soll seine Impedanz tunlichst klein sein und für alle Einstellungen möglichst denselben Wert besitzen. Prinzipiell eignet sich hierzu eine Flüssigkeitssäule konstanter Länge und Konzentration, aber von veränderlichem Querschnitt. Eine Lösung in dieser Richtung ist in einer Arbeit von Skancke und Schreiner[1]) zu finden, doch zeigte ein nachgebildetes Modell keine befriedigenden Resultate. Die im folgenden beschriebene

[1]) R. Skancke und E. Schreiner, Phys. Ztschr. **28**, 597 (1927).

Konstruktion genügt dagegen allen gestellten Anforderungen weitgehend und beruht auf folgendem Grundgedanken.

In einem kegelförmigen Gefäss, das mit einer stark verdünnten Elektrolytlösung gefüllt ist, befinden sich in konstant gehaltenem Abstand zwei Elektroden. Offenbar muss der Widerstand, den diese Anordnung darstellt, zunehmen, wenn man die

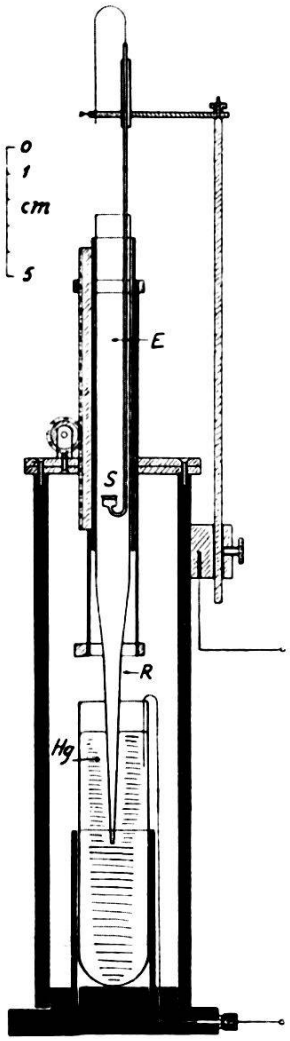

Fig. 4.

Elektroden aus dem weiten Teil des Gefässes in den engen verschiebt, da der Querschnitt der stromleitenden Flüssigkeitssäule abnimmt. Der Vorteil liegt nun darin, dass mit einer geringen Verschiebung eine grosse Änderung hervorgebracht werden kann, da diese in ganz grober Näherung dem Quadrat der Verschiebung proportional ist; die Einstellung des Widerstandes ist trotzdem nicht sehr kritisch. Fig. 4 zeigt einen Schnitt.

Der Elektrolyt E befindet sich in einem Glasrohr R von 12 mm lichter Weite, das zu einer ca. 0,4 mm weiten Kapillare ausgezogen ist. Den unteren Verschluss und gleichzeitig die eine Elektrode bildet die Oberfläche des Quecksilbers Hg, in welches

das Rohr mehr oder weniger tief eingetaucht werden kann. Um das Auftreten einer Potentialdifferenz zu vermeiden, besteht auch die zweite Elektrode S aus Quecksilber, was zu einer besonderen Formgebung dieses Elektrodenträgers zwingt, wie sie aus Fig. 4 hervorgeht. Das Rohr ist mittelst Zahnstange und Zahnrad verschiebbar. Als bestgeeignete Füllung ist aus einer längeren Reihe von Vorversuchen eine wässerige Lösung von 1,2 g Mercuro-Nitrat pro Liter hervorgegangen. Selbst nach vielstündigem Gebrauch oder mehrwöchigem Stehen ist nicht die geringste Veränderung der Lösung und der Elektroden wahrnehmbar, vorausgesetzt, dass nur reinste Substanzen zur Anwendung gelangen. Der minimal einstellbare Widerstand ist von der Grösse 5.10^3 Ohm, der maximale ca. 10^6 Ohm. Durch Vergleich mit einem Flüssigkeitswiderstand kleiner und konstanter Kapazität, dessen Wert durch Einfüllen von KCl-Lösungen verschiedener Konzentration verändert wurde, wurde die Veränderung der Kapazität des Widerstandes mit der Einstellung geprüft. Die Gesamtkapazität von ca. 21 cm schwankt um etwa 1,4 cm.

Von einer direkten Eichung des Widerstandes musste Abstand genommen werden, da sich durch Verdunsten des Lösungsmittels die Konzentration der Lösung langsam ändert. Die Messung müsste getrennt bei gleicher Frequenz und Feldstärke in einer besonderen Messbrücke vorgenommen werden. Die an einem Masstab ablesbare Eintauchtiefe gibt jedoch ein gutes Mass für die Grösse des Widerstandes.

7. *Regulierung und Messung der Spannung am Versuchskondensator.*

Die DK wurde bei konstanter Feldstärke gemessen, die durch Änderung der an der Brücke liegenden Spannung geregelt wird. Dazu liegt parallel zur Spule, mit der die Brücke an den Generator lose gekoppelt ist, ein Flüssigkeitswiderstand. Gemessen wird die am Versuchskondensator liegende Spannung mit einem Röhren-(anode-bend-)Voltmeter. Fig. 5.

Die Vorrichtung enthält eine Cossor-Röhre Typ 41 MP für Wechselstromheizung. Über einen hohen Widerstand ($R = 10^7$ Ohm) kann an das Gitter mit Hilfe der beiden Potentiometer P_1 und P_2 eine veränderliche negative Vorspannung angelegt werden; während der Widerstand seinerseits im Nebenschluss zum Kondensator C liegt. Bei konstant gehaltener Anodenspannung wird vorerst mittels Potentiometer P_1 dem Gitter eine solche Vorspannung erteilt, dass der Anodenstrom einen kleinen Wert i_0

(z. B. 10^{-4} Amp.) annimmt. Der Arbeitspunkt der Röhre liegt also weit im untern Knick der Charakteristik. Tritt jetzt an den Belegen des Kondensators eine Wechselspannung auf, die sich dem konstanten Gitterpotential überlagert, so wächst der Anodenstrom infolge der Gleichrichterwirkung der Röhre stark an. Den ursprünglichen Wert i_0 des Anodenstromes kann man dadurch wieder herstellen, dass man mittels des Potentiometers P_2 dem Gitter eine zusätzliche negative Spannung V erteilt, welche an einem Voltmeter abgelesen werden kann. Diese Spannung V ist

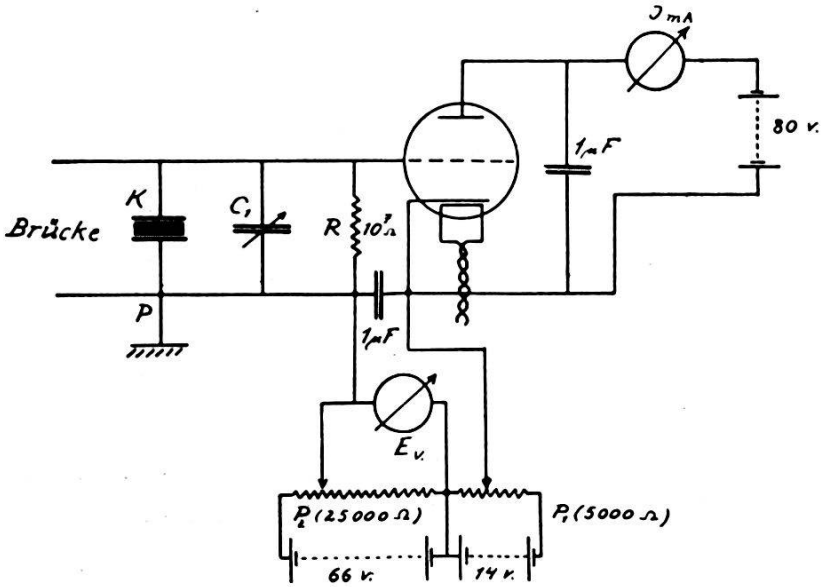

Fig. 5.

in guter Näherung gleich der Amplitude der zu messenden Wechselspannung.

Um schädliche Stromschleifen zu vermeiden, wurde die Röhre in unmittelbarer Nähe des Messkondensators aufgestellt. Ferner wurden Potentiometer und Gitterbatterien mit einer 1 mF-Kapazität überbrückt, welche für die in Frage kommenden Frequenzen einen sehr kleinen Widerstand besitzt. So ist es möglich, Potentiometer, Voltmeter und Batterien räumlich von der Röhre zu trennen, was für die Bedienung der Apparatur grosse Vorteile bietet. Denselben Zweck erfüllt auch die Kapazität von 1 mF zwischen Anode und Kathode.

8. *Generator* und *Wellenmesser.*

Zur Erzeugung der Wechselspannungen wurde ein Röhrengenerator in üblicher Dreipunkt-Schaltung gebaut, mit einer Philips 10 Watt-Senderöhre Typ TC 04/10, die mit 300 Volt Anodenspannung gut arbeitet. Zwei einlagig und möglichst dämpfungsfrei gewickelte Zylinderspulen von $1{,}8.10^6$ cm und 2.10^7 cm

ermöglichen es, zusammen mit einem Drehkondensator von 1000 cm und Zusatzkapazitäten bis 20,000 cm den Wellenlängenbereich von 400 m bis ca. 50,000 m lückenlos zu bestreichen.

Von einer direkten Eichung des Generators nach Wellenlängen wurde abgesehen; vielmehr wurde jedesmal die Wellenlänge gemessen. Im Bereich von 100 m bis 2000 m diente ein im Institut vorhandener geeichter Wellenmesser. Für die längeren Wellen wurde mit einem geeichten Drehkondensator von 860 cm

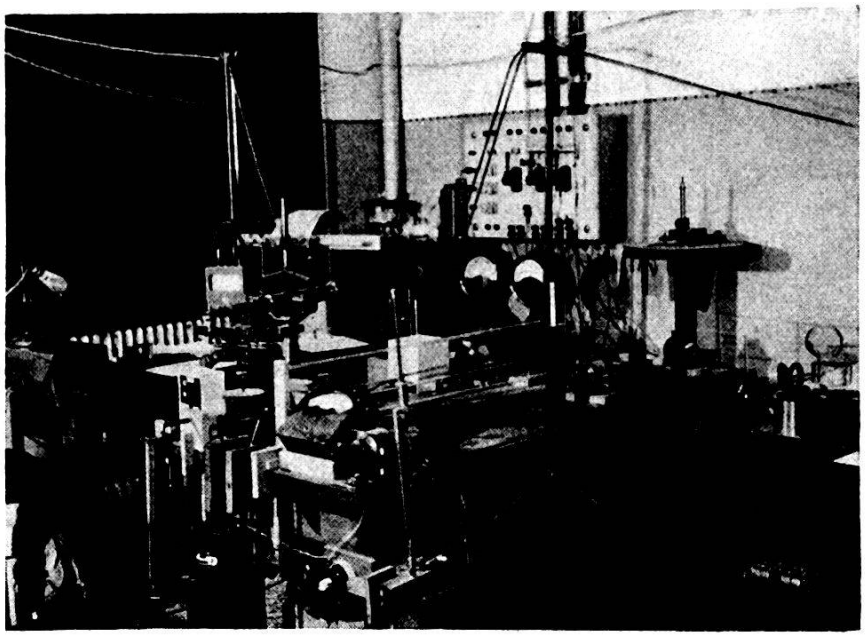

Abb. 1.

und zwei Selbstinduktions-Normalen von 10^7 und 10^8 cm ein Messgerät zusammengestellt. Dieses wurde durch Anschluss an den Messbereich des ersten Wellenmessers geeicht. Die Messung der Wellenlänge ist mit einer Genauigkeit von ca. 1 % möglich.

Die Abbildung 1 zeigt eine Ansicht der gesamten Apparatur.

C. Herstellung des Kristallkondensators.

1. Schneiden und Schleifen der Kristalle.

SSK sind äusserst empfindlich gegen mechanische und thermische Einflüsse. Schon unter dem Einfluss der Handwärme, vor allem aber durch rasche Temperaturänderungen, zerspringen sie sehr leicht. Um die Kristalle zu schonen, sind sie bei möglichst konstanten Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen aufzubewahren und zu verarbeiten.

Da ein Spalten ausgeschlossen ist, kommt die grosse Wasserlöslichkeit des SS sehr zu statten. Es gelingt nämlich, aus grossen

Kristallen ohne die geringste Schädigung kleinere Stücke mittelst eines rasch laufenden endlosen Fadens herauszuschneiden, der mit Wasser angefeuchtet wird. Die sehr bequeme und zeitsparende Vorrichtung zeigt Abbildung 2.

Eine dünne, geflochtene Seidenschnur läuft über zwei Messingrollen, von welchen die eine direkt auf der Welle eines kleinen Elektromotors aufsitzt. Die zweite ist an einem Holzarm angebracht, der in einer zur Motorachse senkrecht stehenden Ebene um diese schwenkbar ist und dessen freies Ende zwischen zwei

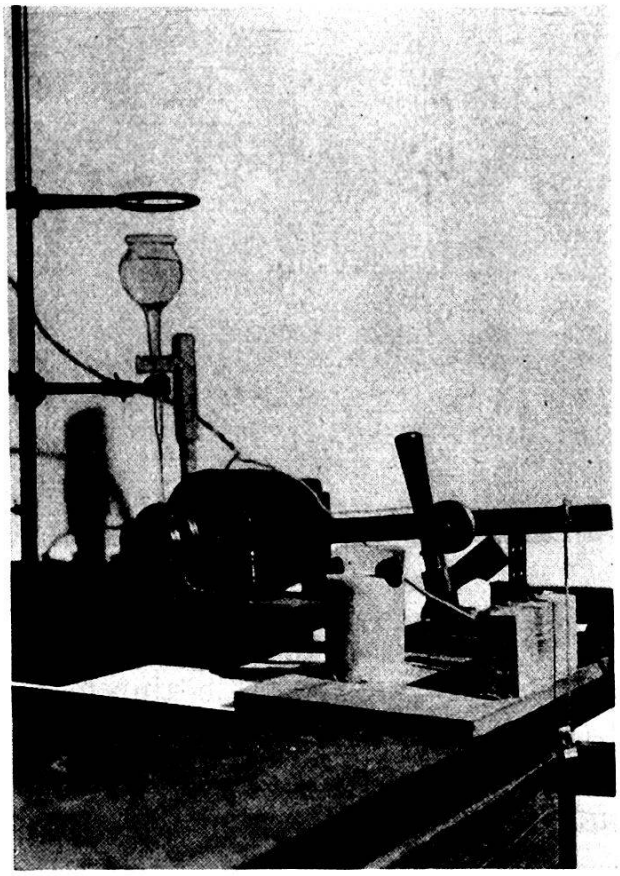

Abb. 2.

Schienen gerade geführt wird. Der Arm passt so satt zwischen die Führungsschienen, dass die Schnur nur mit geringem Druck auf dem darunter aufgeklebten Kristallstück lastet. Auf diese Weise wird ein sehr sauberer, enger Schnitt erzeugt.

Die weitere Formgebung der Kristallstücke erfolgt durch Schleifen auf einer mit Wasser befeuchteten Mattglasscheibe, wobei die fertig geschliffenen Flächen zum Schutz gegen Auflösen durch Schleifwasser und Feuchtigkeit der Finger mit einer dünnen Schellackschicht überzogen werden. Trotzdem ist es sehr schwierig, genaue Längen- und Winkelmasse einzuhalten.

2. *Elektroden.*

Bei festen Dielektricis besteht wohl immer eine gewisse Schwierigkeit in der Anbringung geeigneter Elektroden, da es nicht leicht ist, den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das dielektrische Verhalten zu bemessen. Zur Untersuchung der piezoelektrischen Aktivität und der DK sind von verschiedenen Autoren ebenso viel verschiedene Ausführungen angegeben worden. Kobeko und Kurtschatow[1]), teilweise auch Errera, verwenden Elektroden aus gesättigter SS-Lösung. Auf die Kristallplatte werden beidseitig zwei Glasröhrchen aufgekittet, die mit Lösung gefüllt werden. Unsere Versuche haben jedoch ergeben, dass es praktisch unmöglich ist, entweder ein Weglösen der Kristalloberfläche oder ein Auskristallisieren der Lösung vollständig zu ver-

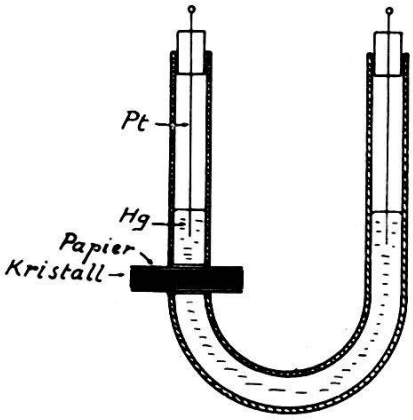

Fig. 6.

hindern, da die Löslichkeit des SS sehr hoch und stark temperaturempfindlich ist. Sawyer und Tower[2]) und Errera kitten mit dünnen Lösungen von Kanadabalsam in Xylol, bzw. Schellack in Alkohol Metallfolien auf; machen aber darauf aufmerksam, dass zu grosse Dicke der Klebemittelschicht die Messresultate erheblich fälschen kann.

Will man also solche Fehler vermeiden, so muss man dafür Sorge tragen, dass die Metallfolien so dicht als immer möglich auf dem Kristall aufliegen. Selbst wenn man dieser Anforderung gerecht wird, zeigten Versuche, dass eine einwandfreie metallische Verbindung mit diesen Elektroden, sei es durch Einspannen zwischen zwei Metallplatten oder durch Anlegen von Blattfedern, schwer herzustellen ist. Namentlich in dem Gebiet, wo mechanische Schwingungen des Kristalles wahrscheinlich sind, ergaben sich keine reproduzierbare Resultate.

---

[1]) P. Kobeko und J. Kurtschatow, Ztschr. f. Phys. **66**, 192 (1930).
[2]) C. B. Sawyer und C. H. Tower, Phys. Rev. **35**, 269 (1930).

Am besten eigneten sich Quecksilber-Elektroden. Die Kristallplatten wurden auf den beiden zu der a-Axe senkrecht stehenden Flächen mit je einer dünnen Papierscheibe beklebt, aus welchen vorher ein kreisrundes Loch von ca. 6 mm Durchmesser herausgestanzt wurde. Die vom Papier unbedeckte Stelle wurde sodann mit einem 6 B-Kohinoor-Stift graphitiert. Hierauf wurden beiderseits zwei Glasröhrchen, deren Form aus Fig. 6 hervorgeht, wiederum mit Schellacklösung zur graphitierten Fläche konzentrisch aufgekittet. Nach dem Trocknen wurde Quecksilber eingefüllt und Platindrähte als Elektroden eingesetzt. Der von der Quecksilbersäule auf den Kristall ausgeübte Druck hat auf sein Verhalten keinen wesentlichen Einfluss.

D. Ergebnisse.

1. *Abhängigkeit der DK von der Wellenlänge.*

Zunächst wurden an verschiedenen Kristallplatten bei Zimmertemperatur Messungen der DK bei veränderlicher Feldstärke und Wellenlänge vorgenommen. Der Messung direkt zugänglich ist nur die Kapazität der Kondensatoren, wie sie im letzten Abschnitt beschrieben worden sind. Die Grösse der Elektroden war bei allen Versuchen dieselbe und so gewählt, dass die zu messende Kapazität innerhalb etwa 300 cm variierte. Die Leerkapazität der Kristallkondensatoren war von der Grösse 0,1 bis 0,2 cm. Diese Werte ergaben sich durch Berechnung aus den geometrischen Daten nach der Kirchhoff'schen Formel, welche die Randkorrekturen enthält und folgende Form besitzt:

$$C = \frac{r^2}{4a} + \frac{r}{4\pi}\left[\log \text{nat} \frac{16\pi r}{a} + 1 + f\left(\frac{d}{a}\right)\right],$$

worin r = Radius der Elektrodenplatten
d = Plattendicke
a = Plattenabstand

und $f\left(\frac{d}{a}\right)$ aus einer Tabelle entnommen werden kann (Kohlrausch, Prakt. Phys., S. 641). Allerdings können die daraus ermittelten DK mit erheblichen Fehlern behaftet sein; es ergaben sich aber stets Werte von richtiger Grössenordnung.

Wurde die Wellenlänge zwischen 500 m und 20,000 m verändert, so ergab sich für die DK ein Verlauf, wie es die Kurven $\varepsilon(\lambda)$ in Fig. 7, allerdings schon bei ganz bestimmten

Temperaturen, veranschaulichen. Durchläuft man z. B. die Kurve für $T = 22^0_{\text{Cels}}$ von rechts nach links, also von grossen zu kleinen Wellenlängen, so steigt die DK nach annähernd konstantem Verlauf von 5000 m an stark nach positiven Werten an, fällt dann aber plötzlich zu grossen negativen Werten, die nur in einem schmalen Frequenzbereich auftreten, worauf sich wieder positive, aber kleinere Werte als bei längeren Wellen ergeben. Immerhin bleibt die DK auch bei sehr hohen Frequenzen immer noch von der Grössenordnung 100.

In jedem Fall stimmt der Verlauf der DK mit dem von Errera gefundenen, auch der absoluten Werte nach, in grossen Zügen überein; ebenso bestätigte sich die Zunahme der DK mit wachsender Feldstärke. Allein in einem Punkte weichen unsere Befunde erheblich ab. Abgesehen davon, dass die Resonanz bei anderen Wellenlängen auftritt, ist sie viel schärfer; der grösste positive und der grösste negative DK-Wert liegen in einem engen Wellenlängenbezirk von nur wenigen Metern, während bei Errera der Abstand bis 5000 m beträgt.

Bemerkenswert ist ferner das Auftreten mehrerer Resonanzstellen, wie es z. B. die Kurve für $T = 23^0_{\text{Cels}}$ zeigt.

Die an verschiedenen Kristallexemplaren aufgenommenen Kurven stimmen im Verlauf stets überein; teilweise beträchtlich sind dagegen die Schwankungen der absoluten DK-Werte, die durch Unterschiede in der Vorgeschichte, d. h. Art und Weise der Aufbewahrung und Verarbeitung, im Wassergehalt oder durch Ungenauigkeit der Orientierung der Kristallstücke verursacht werden können.

2. *Temperatureinfluss.*

Der Einfluss der Temperatur auf das piezoelektrische und dielektrische Verhalten des SS ist häufig untersucht worden. So findet Valasek[1]) zwischen -20^0 und $+20^0$ eine Art elektrischer Hysterese; unterhalb -20^0 und oberhalb $+20^0$ Verschwinden der piezoelektrischen Aktivität mit einem Maximum bei 23^0. Frau Schulwas-Sorokin[2]) beobachtet einen scharfen Abfall der piezoelektrischen Moduln bei $23{,}4^0$. Diese Befunde legen es nahe zu prüfen, ob an ein und demselben Kristall die Resonanzwellenlänge temperaturempfindlich ist. Zu diesem Zwecke wurde der Kristallkondensator in einem abgeschlossenen Gefäss in einen Thermostaten gebracht. Zur Herstellung der gewünschten Tem-

[1]) J. Valasek, l. c.
[2]) R. D. Schulwas-Sorokin, l. c.

peraturen dienten eine Kühlschlange und ein elektrischer Heizkörper. Durch die Kühlschlange wird mit Hilfe einer Zirkulationspumpe Leitungswasser gepumpt, das unter Zusatz von Eis bis auf 5° abgekühlt werden kann. Bis zur Zimmertemperatur wird gekühlt und gleichzeitig geheizt, bis sich nach etwa 3 Stunden das Temperaturgleichgewicht eingestellt hat. Zwischen ca. 22° und 36°

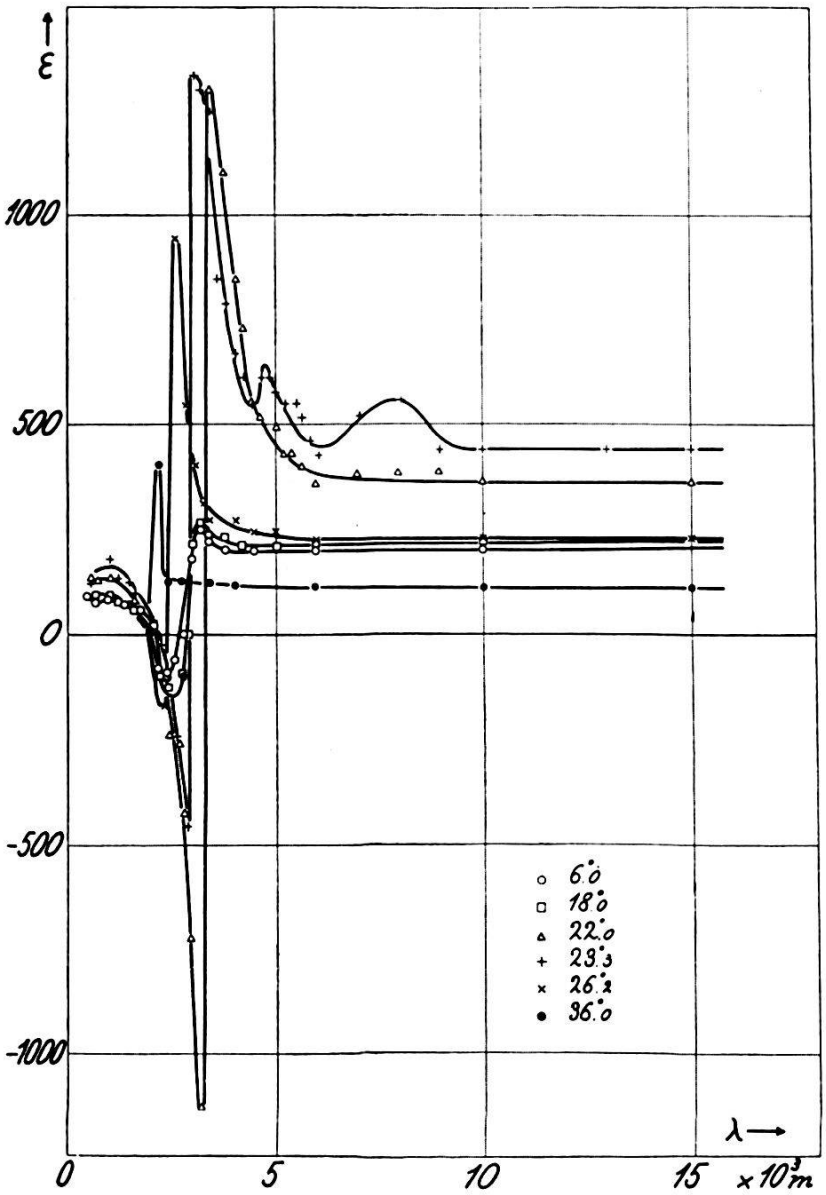

Fig. 7.

genügt es, schwach zu heizen. Durch dauernde Beobachtung und feine Regulierung gelingt es, die Temperatur während der ganzen Versuchsdauer von maximal 1 Stunde auf $^1/_{10}{}^0$ konstant zu halten.

Um die Resonanz-Wellenlänge möglichst genau zu erhalten, wurden die Punkte der Kurve $\varepsilon(\lambda)$ von 200 zu 200 bzw. 100 zu 100 m aufgenommen. Die Resonanzwellenlänge wurde hieraus folgendermassen gefunden:

Fällt die Frequenz des Feldes mit der Eigenfrequenz des Kristalls zusammen, so ist der piezoelektrische Beitrag der Polarisation Null; es bleibt nur noch der Beitrag der Atompolarisation übrig. Dieser ist bei SS bei Frequenzen von 10^6 Hertz und mehr noch auffallend hoch, ist doch die DK dort von der Grösse 80 bis 100. Demnach hat man in den $\varepsilon(\lambda)$-Kurven eine Gerade $\varepsilon \approx 100$ zu ziehen und die Abszisse (Wellenlänge λ_r) ihres Schnittpunktes mit der Kurve zu bestimmen.

Die Feldstärke wurde konstant gehalten (50 Volt/cm) und die Temperatur zwischen $+6^0$ und $+36^0$ variiert. Die an fünf Kristallen vorgenommenen Messungen stimmten sehr gut überein. Fig. 7 gibt die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Kurven von einem Exemplar. Daraus sind die Resonanzwellenlängen λ_r und als Mass für die Intensität der Schwingungen der gesamte Ausschlag der Kurve, d. h. die Differenz $\Delta\varepsilon$ zwischen maximalem und minimalem DK-Wert entnommen, in Tabelle I zusammengestellt und in Fig. 8 als Funktion der Temperatur dargestellt.

Tabelle 1.

T_{Cels}	λ_r	$\Delta\varepsilon$
6,0	2700	337
11,5	2500	200
14,3	2500	244
16,1	2600	270
18,8	2900	384
22,0	3300	2440
23,3	2900	1840
24,2	2900	1560
26,2	2450	1285
30,4	2300	583
36,0	2100	375

Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf der Resonanzwellenlänge, die gestrichelte die Intensität.

Leider erlaubte es die Zeit nicht, das Gebiet tiefer Temperaturen zu untersuchen. Man sieht jedoch, was später benutzt werden wird, dass λ_r zwischen 12^0 und 14^0 nur wenig mit der Temperatur ändert, dass hingegen bei 22^0 ein scharfes Maximum liegt. Merkwürdig ist immerhin, dass sich aus dem Kurvenverlauf vor und nach der 22^0-Spitze eine Abnahme der Resonanzwellenlänge, d. h. eine Zunahme der Resonanzfrequenz mit wach-

sender Temperatur ergibt. Ähnlich verhält sich die Intensität des Effektes, die ebenfalls bei ca. 22° ein sehr scharfes Maximum aufweist.

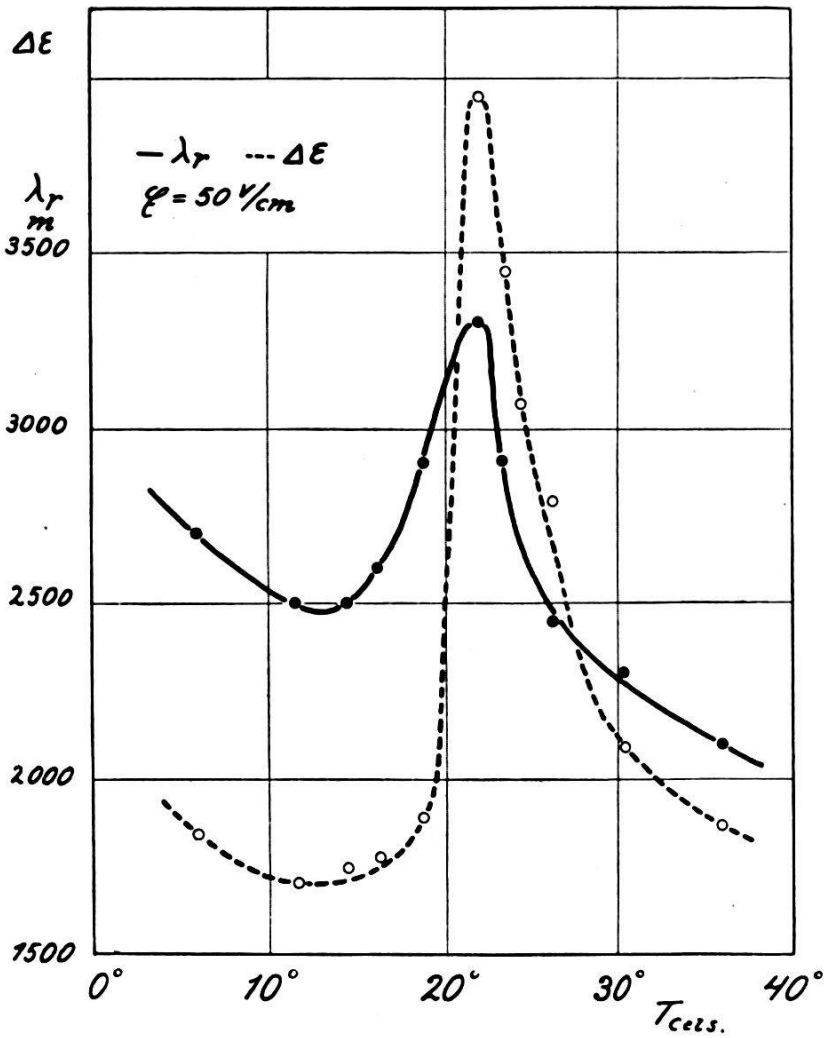

Fig. 8.

3. *Einfluss der Kristalldimensionen.*

Die zuletzt beschriebenen Resultate lehren, dass man den Einfluss der Dimensionen auf die Resonanz-Wellenlänge vorteilhaft zwischen 12° und 14° untersucht, weil dort allfällige kleine Temperaturabweichungen geringen Einfluss haben. Es wurden drei Kristalle mit folgenden Kantenlängen hergestellt:

Kristall	a_{mm}	b_{mm}	c_{mm}
X	4,0	18,3	10,0
XI	3,65	9,8	17,3
XII	5,9	9,7	17,3

Nun wurden ihre λ_r festgestellt, darauf an jedem Kristall eine Dimension sorgfältig durch Abschneiden oder Schleifen sukzessive verkleinert und wiederum die λ_r bestimmt. Das Resultat ist folgendes:

Tabelle 2.

Kristall	fest	variiert				
XII	*b*, *c*	*a*	a_{mm} =	3,3	4,85	5,9
			λ_{rm} =	2800	2900	2100
						3000
X	*a*, *c*	*b*	b_{mm} =	11,0	14,8	18,3
			λ_{rm} =	2300	2800	3000
					3200	3300
XI	*a*, *b*	*c*	c_{mm} =	9,7	12,5	17,3
			λ_{rm} =	1700	2100	2500
				2000	2200	2800

Deutlicher geht die Verschiebung der Resonanzwellenlänge nach langen Wellen mit zunehmenden Dimensionen aus der Fig. 9 hervor, wo die λ_r durch einen Punkt und die Intensität durch die Länge eines angehängten Striches markiert ist. Aus

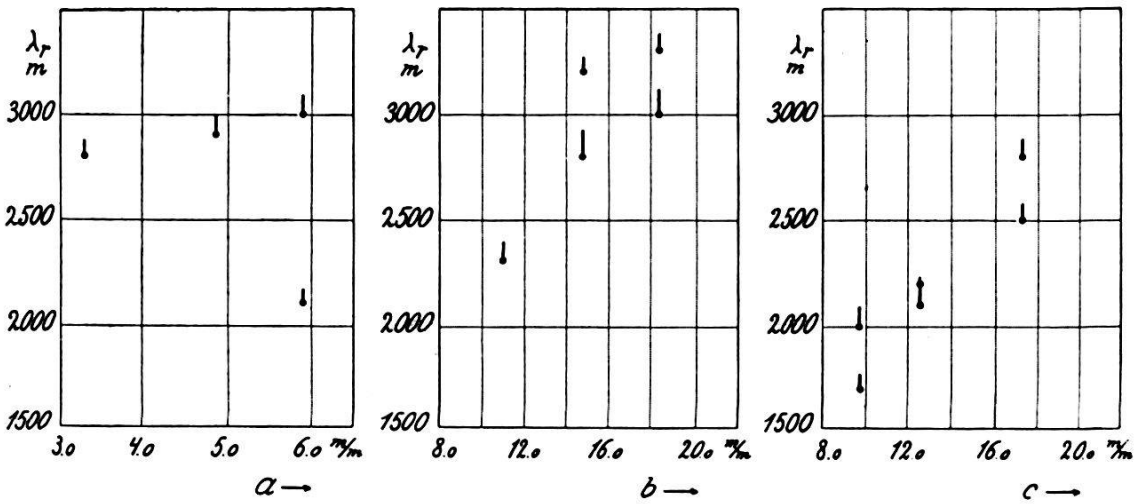

Fig. 9.

dieser Zusammenstellung geht mit Sicherheit hervor, dass λ_r von den Kristalldimensionen abhängt, nämlich mit wachsenden Dimensionen zunimmt. Während die Dimensionen in Richtung der *b*- und *c*-Achse die Resonanzwellenlänge sehr stark beeinflussen, scheint diese von der Ausdehnung des Kristalles in der *a*-Richtung weniger abzuhängen. Ausserdem treten gelegentlich, wie dies schon früher erwähnt wurde, an einem Kristall mehrere Resonanzstellen

auf, was darauf hinweist, dass ein Kristall sich in verschiedenen Schwingungszuständen befinden kann. Diese Abhängigkeit ist aber ein sicheres Zeichen dafür, *dass es sich nicht um eine für SS oder dessen Gitter eigentümliche Resonanzfrequenz handelt, sondern um die Frequenzen piezoelektrisch erregter Schwingungen.*

Die Diskrepanz zwischen diesen und Errera's Messungen lassen sich nun so erklären, dass für jene Messungen grössere Kristalle verwendet wurden, deren Eigenfrequenzen tiefer liegen, und dass beim Durchlaufen des Wellenlängenbereiches von 500 m bis 140 km in Schritten von ca. 2000 m dazwischenliegende Resonanzstellen übersehen wurden.

Anhang: Herstellung von Seignette-Salz-Kristallen.

1. Allgemeines.

Zur Herstellung von Kristallen aus einer wässerigen Lösung stehen prinzipiell zwei Wege offen. Erstens kann man die gesättigte Lösung abkühlen, zweitens kann der Lösung bei konstanter Temperatur Lösungsmittel entzogen werden. Die erste Methode ist nur anwendbar bei Substanzen mit hinreichend grossem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, die zweite hingegen ist in jedem Falle angängig, besonders dann, wenn die Substanz gut löslich ist. Speziell sind für SS beide Verfahren möglich, da seine Löslichkeit sowohl sehr gross, als auch stark temperaturempfindlich ist.

Moore[1]) gibt eine Methode, nach welcher SSK fabrikmässig von der General-Electric Company hergestellt werden (U. S. A.-Patent 1347350, 20. Juli 1920. Crystal production). Danach werden in eine bei ca. 30° gesättigte Lösung, die sich in einem Thermostaten befindet, Keime eingesetzt und dann die Temperatur täglich um 0,1°—0,8° erniedrigt. Nach der zweiten Art stellen Kobeko und Kurtschatow[2]) 100 g schwere Kristalle in 5 Tagen her, indem sie in eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung einen Keim einsetzen und alsdann in einem Exsikkator über Schwefelsäure stehen lassen.

Da es für unsere Arbeit wichtig schien, Kristalle herzustellen, welche auch von kleinsten Rissen völlig frei waren, wurde eine neue Methode nach der zweiten Art ausgearbeitet, in der Absicht, diese auch für andere Substanzen anzuwenden, welche nicht leicht gute Kristalle ergeben.

---

[1]) E. W. Moore, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1060 (1919).

[2]) Kobeko und Kurtschatow, l. c.

2. *Verfahren.*

Käufliches pulverisiertes SS wurde bei ca. 40° in destilliertem Wasser gelöst, in solcher Menge, dass die Lösung bei 32° sicher gesättigt ist. Dann wurde sie bei derselben Temperatur dreimal durch eine Filternutsche aus gesindertem Glas filtriert und hernach im Thermostat zur Abkühlung bis auf 32° belassen. Nach 4—5 Tagen war die Lösung bei dieser Temperatur genau gesättigt und enthielt einen Bodenkörper.

Zur Herstellung von Keimen von 5—8 mm Länge wurde ein kleiner Teil der gesättigten Lösung durch Zugiessen von ein paar Zehntel cm^3 destilliertem Wasser von gleicher Temperatur untersättigt, in eine vorgewärmte Kristallisationsschale gegossen und in einen Exsikkator mit wenig $CaCl_2$ gebracht. Der Wasserüberschuss hat den Zweck, eine spontane Kristallisation beim Übergiessen der Lösung zu verhindern. War die Lösung wirklich gut gereinigt und keimfrei, so entstanden in 3—4 Stunden wenige (20—50) klare Keime.

5—6 frische, gut gewachsene Keime, deren *a*-Achsen nach Möglichkeit zur Bodenfläche senkrecht stehen, wurden in eine grosse Schale mit ebenfalls schwach untersättigter Lösung getan. Es hat sich gezeigt, dass Kristalle, deren *c*-Achse senkrecht zur Standfläche liegt, schlecht wachsen und zu inneren Verzerrungen neigen. Die Schale fand sodann in einem vorgewärmten und getrockneten Exsikkator Platz, der in den Thermostaten gebracht wurde. Die Temperatur konnte während mehreren Wochen mittels eines Thermoregulators mit Olivenölfüllung auf $^1/_{100}{}^0$ konstant gehalten werden. Der Exsikkator war mit einem Rohr versehen, das zum Auspumpen der Luft dient, ferner passte in den Stutzen des Deckels ein 3 cm weites, 2mal rechtwinklig gebogenes Rohr. Sein äusseres senkrechtes Ende tauchte ausserhalb des Wasserbades in ein Dewargefäss, das mit einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Alkohol gefüllt war. Der Wasserdampf, der sich über der Lösung befindet, diffundiert in das weite Rohr, schlägt sich zum Teil nieder und friert im gekühlten Teil des Rohres aus. Dank dieses Konzentrationsgefälles findet ein dauernder Transport von Wassermolekülen von innen nach aussen statt und in gleichem Masse, wie aus der Lösung neue Moleküle austreten, kristallisiert Substanz aus. Bei Atmosphärendruck verläuft dieser Prozess sehr langsam, pumpt man jedoch mit der Wasserstrahlpumpe bis nahe an den Dampfdruck der Lösung aus, so erfährt der Vorgang wegen der grösseren freien Weglänge der Wassermoleküle eine wesentliche Beschleunigung.

Da die Temperatur konstant gehalten wird, kann die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr bequem allein durch Änderung des Druckes reguliert werden. Am besten erwies es sich, anfangs einen Druck von ca. 50 mm Hg einzustellen und mit zunehmender Kristallgrösse auf 20—25 mm zu erniedrigen. Nach ca. 2 Wochen konnten 5—6 je etwa 50 g schwere vollständig klare Kristalle ausgehoben werden, welche rasch in einen bereitgestellten, vor-

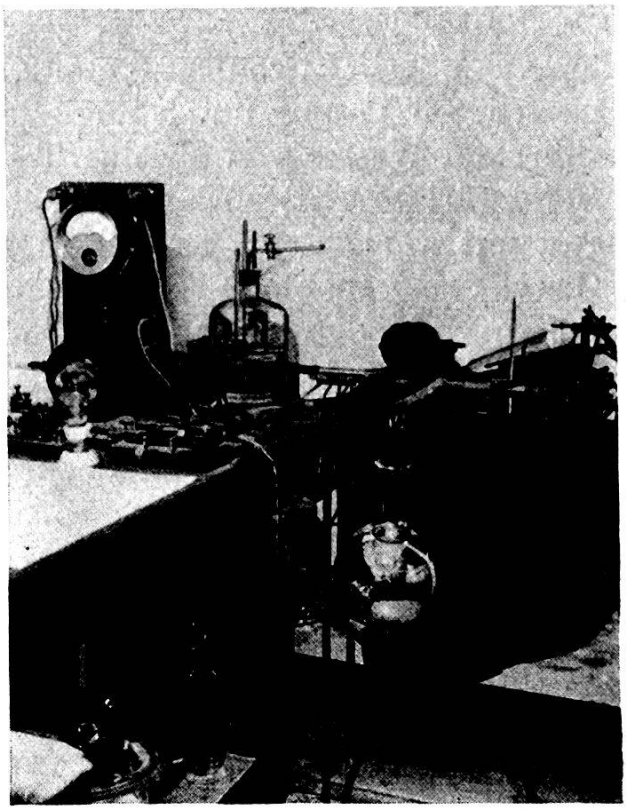

Abb. 3.

gewärmten Exsikkator gelegt wurden, der seinerseits in ein Wasserbad von ca. 32° gebracht wurde, bis sich alles langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte. Auf diese Weise traten keine Risse in den Kristallen auf, was sonst sehr häufig der Fall ist. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die Kristalle unter absolut konstanten Temperatur- und Druckverhältnissen entstehen, und dass die Apparatur sozusagen keine Bedienung braucht. Abbildung 3 zeigt eine Ansicht derselben.

Herrn Professor P. Scherrer danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Ratschläge bei der Durchführung derselben. Dem Aluminiumfonds Neuhausen bin ich für Überlassung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Zürich, Physikal. Institut der E.T.H.