Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 7 (1934)

Heft: I

Artikel: Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes mittels Röntgenstrahlen

Autor: Staub, Hans

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110354

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: 08.08.2025

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

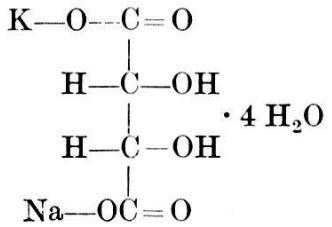
Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes mittels Röntgenstrahlen

von **Hans Staub**, E. T. H., Zürich.

(23. XI. 33.)

I. Einleitung.

Das Seignettesalz ist in den letzten Jahren, wegen seiner anomalen dielektrischen Eigenschaften, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es das Kalium-Natriumsalz der Rechtsweinsäure mit 4 Molekülen Kristallwasser. Seine chemische Konstitutionsformel ist demnach:



Das Kristallwasser ist nicht sehr fest gebunden. Durch leichtes Trocknen kann nach VALASEK[8]), ohne sichtbare äussere Veränderung, das Gewicht des Kristalles bis um 5% vermindert werden. Bis + 54° C. ist es beständig; bei dieser Temperatur schmilzt es im Kristallwasser und zerfällt in die beiden Tartrate. Nach Messungen von MÜTTRICH[1]) gehören die wohl ausgebildeten, prismatischen Kristalle der rhombisch bisphenoidischen (hemiedrischen) Kristallklasse V an, wobei die C-Achse parallel der Prismenkante liegt. Daraus folgt, dass die Kristalle zwar keine polaren Richtungen haben, aber auch kein Symmetriezentrum besitzen und also piezoelektrisch, aber nicht pyroelektrisch sein müssen. Das Achsenverhältnis ist nach MÜTTRICH: $a : b : c =$ 0,832 : 1 : 0,433. Die Piezoelektrizität des Seignettesalzes wurde von POCKELS[2]) untersucht. Nach der Theorie von VOIGT[3]) sind nur die piezoelektrischen Moduln d_{14}, d_{25}, d_{36} für die Kristallklasse V von O verschieden; mithin erzeugen nur Schubspannungen in der Ebene zweier kristallographischer Achsen ein elektrisches Moment in der Richtung der dritten Achse. Dieses Verhalten ist von POCKELS bestätigt worden. Laue-Diagramme in einer der drei Achsenrichtungen zeigen die, den Klassen V_h, V, C_2v eigene Sym-

INSTITUT DE PHYSIQUE UNIVERSITÉ NEUCHATEL

metrie C_2v. Ein klarer Entscheid, ob wahre Pyroelektrizität vorliegt, ist wohl kaum möglich, weil schon kleine Temperaturänderungen starke mechanische Spannungen und damit Piezoelektrizität erzeugen. Die Kristallklasse V scheint damit gesichert.

Schon POCKELS waren bei seinen Messungen die ungewöhnlich hohen Werte der piezoelektrischen Moduln, besonders des Moduls d_{14}, aufgefallen. Nach seiner Messung ist

$$d_{14} = +1180 \cdot 10^{-8},\ d_{25} = -165 \cdot 10^{-8},\ d_{36} = +35{,}4 \cdot 10^{-8}$$

elektrostat. Einheiten, während er für Quarz findet:

$$d_{11} = -6{,}27 \cdot 10^{-8},\ d_{14} = +1{,}925 \cdot 10^{-8}.$$

CADY[4]) fand 1918, dass dieser abnorm hohe Piezomodul keine Konstante, sondern stark abhängig von den angewandten mechanischen Spannungen ist. Im gleichen Jahre veröffentlichte ANDERSON*)[5]) Messungen der Dielektrizitätskonstanten (im folgenden kurz: D. K.) des Seignettesalzes. Während BOREL[6]) für die drei Haupt-D. K. die Werte:

$$\varepsilon_{11} = 8{,}84;\quad \varepsilon_{22} = 6{,}92;\quad \varepsilon_{33} = 6{,}70$$

angibt, fand ANDERSON, dass diese Werte bedeutend grösser sind, dass insbesondere ε_{11} ungefähr 1000 ist. Ferner stellt ANDERSON fest, dass ε_{11} eine Funktion der Feldstärke und für zwei entgegengesetzt gleiche Feldstärken verschieden ist. Die bei der Ladung eines Seignettesalzkondensators gemessene Elektrizitätsmenge ist verschieden von der Entladungsmenge, wenn diese ballistisch gemessen werden.

In einer Reihe von Arbeiten untersuchte VALASEK[7]) ÷ [11]) die piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes. Seine Resultate sind im wesentlichen die folgenden: Der piezoelektrische Modul d_{14} und die D. K. ε_{11} in der a-Richtung nehmen in dem Temperaturgebiete zwischen -30^0 und $+30^0$ C ungewöhnlich hohe Werte an, und zwar steigt d_{14} von $0{,}4 \cdot 10^{-5}$ bei -30^0 plötzlich auf $22{,}9 \cdot 10^{-5}$ bei 0^0 und fällt bei $+30^0$ C wieder auf $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ elektrostat. Einheiten. Entsprechend geht ε_{11} von 140 auf 1380 und fällt wieder auf 423. Die elektrische und die piezoelektrische Polarisation zeigen Hysteresekurven wie ferromagnetische Körper. Dabei sind die Sättigungswerte der Polarisation verschieden in den beiden Richtungen der a-Achse. Trägt man ε_{11} als Funktion der Feldstärke auf, so zeigt die Kurve, wie sofort aus der Form der Hysteresekurve folgt, ein Maximum.

*) Leider waren uns diese Publikationen nicht zugänglich.

Entsprechend besitzt auch der piezoelektrische Effekt an einem unter elektrischer Spannung stehenden Kristall ein Maximum bei einer bestimmten Feldstärke. Die elektrische Polarisation zeigt eigentümliche Ermüdungserscheinungen. Je länger ein Seignettesalzkondensator unter Spannung gestanden hat, desto kleiner ist die bei der Entladung sofort abfliessende Elektrizitätsmenge. Nur für Ladezeiten, die kürzer als 2 Sek. sind, nimmt die Entladungsmenge wieder ab. Diese Ermüdungserscheinungen treten nur im kritischen Temperaturgebiet zwischen -30^0 und $+30^0$ C auf. VALASEK untersuchte nun auch andere physikalische Eigenschaften des Seignettesalzes auf abnormes Verhalten im kritischen Temperaturgebiet. Brechungsindices, optisches Drehvermögen, thermische Ausdehnung und elektrische Leitfähigkeit verhalten sich im wesentlichen durchaus normal. Nur ist die elektrische Leitfähigkeit in den beiden Richtungen der a-Achse verschieden. Die elektrooptische Drehung dagegen nimmt oberhalb 20^0 C stark ab. Ferner sind die D. K.-Werte ε_{22} und ε_{33} und die Piezomoduln d_{25} und d_{36} relativ klein und im kritischen Gebiet temperaturunabhängig.

Aus der Verschiedenheit der Polarisation und der elektrischen Leitfähigkeit bei entgegengesetzten Feldern schliesst VALASEK, dass die a-Achse des Seignettesalzes im Gegensatz zum NEUMANN'schen Prinzip eine elektrisch polare Achse sei und dass der Kristall in dieser Richtung ein natürliches, elektrisches Moment besitze. Diese Auffassung wird durch Versuche, die wahre Pyroelektrizität nachzuweisen scheinen, bestätigt. Diese Versuche sind aber nach dem oben Gesagten vorsichtig zu bewerten. Der Widerspruch gegen das NEUMANN'sche Prinzip lässt sich dadurch erklären, dass schon geringfügige mechanische Spannungen, wegen des grossen piezoelektrischen Moduls, ein natürliches elektrisches Moment erzeugen. Dabei können die äusseren Symmetrien des Kristalles so wenig geändert werden, dass sie nur unmerkbar von der Symmetrie der Klasse V abweichen. Diese Auffassung wird bestätigt durch die Angabe VALASEK's, dass die Grösse des natürlichen Momentes, die sich aus der Ordinate des Mittelpunktes der Hysteresekurve berechnen lässt, von Kristall zu Kristall stark verschieden ist.

Da alle von VALASEK beobachteten Anomalien des Seignettesalzes vom Wassergehalt des Kristalles abhängen, so vermutet er, dass bei der Entstehung der hohen D. K. und des grossen Piezomoduls die Kristallwassermoleküle beteiligt sind.

Schon VALASEK war die weitgehende Analogie des elektrischen Verhaltens des Seignettesalzes mit den magnetischen Eigenschaften

der ferromagnetischen Körper aufgefallen. Insbesondere waren es die hohe D. K. und die Hysterese. Den Abfall der D. K. bei $+ 30^0$ deutet er als elektrischen Curiepunkt. Sehr schöne Hysteresekurven in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur erhielten SAWYER und TOWER[12]) mit der BRAUN'schen Röhre.

Die eingehendsten Versuche zum Nachweis der Analogie mit dem Ferromagnetismus sind von russischen Forschern angegeben worden. KOBEKO und J. KURTSCHATOW[13]) gaben Messungen des elektrokalorischen Effektes an. Sie fanden, dass sich dessen Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke genau so verhält, wie man es nach den Formeln von P. WEISS aus der Abhängigkeit der Polarisation von Temperatur und Feldstärke berechnen kann. Ferner haben B. KURTSCHATOW und EREMEJEW[14]), sowie Frau SCHULWAS-SOROKIN[15])[16]) nachgewiesen, dass ähnlich wie bei Ferromagnetika, bei schwachen Feldern, die elektrische Polarisation ein ausgeprägtes Maximum vor dem Curiepunkt besitzt. Die Curietemperatur bestimmten sie daraus, zu: $\Theta = 25^0$. Schliesslich haben KOBEKO und NELIDOW[17]) die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Seignettesalzes von der Temperatur untersucht und gefunden, dass das, von der Curie-Weiss'schen Theorie geforderte Maximum der spezifischen Wärme am Curiepunkt auftritt. Von H. MÜLLER[18]) wurde nachgewiesen, dass die elektrische Polarisation oberhalb des Curiepunktes genau die Langevin'sche Beziehung erfüllt, das heisst, dass $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ eine lineare Funktion der Temperatur ist. Unter der Annahme, dass im Seignettesalz, ähnlich wie bei Eisen, ein inneres orientierendes Feld vorhanden sei, haben KOBEKO und KURTSCHATOW[13]) aus ihren Versuchen die Grösse dieses Feldes zu $E = 10^7$ V/cm bestimmt. H. MÜLLER[19]) untersuchte den Kerreffekt des Seignettesalzes, der ebenfalls im kritischen Temperaturgebiet abnorm gross ist. Aus seinen Resultaten berechnet er das innere Feld zu: $E = 4$ bis $8 \cdot 10^6$ V/cm. Endlich gibt DORFMANN[20]) an, dass die Hysterese beim Seignettesalz, wenn innere mechanische Spannungen fehlen, verschwindet, wie dies bei Eisen von GERLACH[21]) nachgewiesen wurde.

Es erhebt sich nun die Frage nach der Ursache einer derartig hohen Polarisierbarkeit des Seignettesalzes. Die elektrische Polarisation fester Nichtleiter wird gewöhnlich von drei Faktoren verursacht: 1. durch Atompolarisation, d. h. Verschiebung der Elektronen innerhalb der das Gitter bildenden Atome oder Jonen gegen deren Kern. Die Atompolarisation ist bis zu Frequenzen des sichtbaren Lichtes frequenzunabhängig. Da der Brechungs-

index n_{11} des Seignettesalzes nach MÜTTRICH[1]) und VALASEK[9]) normal ($n_{11} = 1{,}5$) und über das kritische Temperaturgebiet einen normalen Verlauf zeigt, so kann die Atompolarisation offenbar nicht der Grund der hohen D. K. sein. 2. Durch Gitterpolarisation, d. h. Verschiebung der das Gitter bildenden Jonen gegeneinander. Diese Ursache scheidet zur Erklärung aus, weil damit die anomale Temperaturabhängigkeit nicht erklärt werden könnte. 3. Durch Raumladungen im Gitter des Körpers. Solche Raumladungen als Ursache hoher D. K. sind z. B. bei verunreinigtem Eis von OPLATKA[22]) festgestellt worden, ebenso hat JOFFÉ[23]) ihren Einfluss auf die D. K. bei Kalkspat nachgewiesen. KOBEKO und J. KURTSCHATOW[13]) haben nach der Joffé'schen Abschleifmethode[23]) das Seignettesalz auf Raumladungen untersucht und keine solchen feststellen können.

Die Analogie der dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes mit dem Ferromagnetismus legt es uns nahe, für die hohe Polarisierbarkeit andere Ursachen als die obigen anzunehmen, ähnlich denjenigen der hohen Polarisierbarkeit des Eisens. Wie schon erwähnt, hat bereits VALASEK[7]) dies vermutet. KOBEKO und J. KURTSCHATOW[13]) haben diese Theorie eingehender verfolgt und durch Versuche belegt. Im Seignettesalz sind demnach elektrische Momente normaler Grösse vorhanden, die in kleinen, wenige Elementarzellen umfassenden Bereichen durch ein inneres elektrisches Feld gerichtet werden. Die einzelnen Bereiche ergeben elektrische Momente, die sich wegen den verschiedenen Richtungen der Bereiche aufheben. Ein äusseres Feld richtet die Bereiche so, dass sie in der Feldrichtung alle eine gleichgerichtete Komponente haben. Die Grösse des inneren Feldes bedingt eine Temperatur, bei der die Wärmebewegung der Dipole so gross wird, dass sie durch das innere Feld nicht mehr orientiert bleiben. Bei dieser Temperatur, dem Curiepunkte, muss die hohe Polarisation nach dem Gesetz von CURIE-WEISS verschwinden; oberhalb des Curiepunktes gilt, wie die Versuche zeigen, die Langevin'sche Beziehung. Ausserdem erklärt diese Theorie alle vom Eisen her bekannten Erscheinungen wie Polarisationswärme, Sprung der spezifischen Wärme und Hysterese.

Man sieht, dass die wichtigsten Eigenschaften des Seignettesalzes richtig wiedergegeben werden. Nur der untere Temperaturabfall der D. K. bei -30^0, der sogenannte untere Curiepunkt, bleibt unerklärt. Indessen glauben B. KURTSCHATOW und EREMEJEW[24]) eine Erklärung für diesen Punkt, in Übereinstimmung mit der ferromagnetischen Theorie, gefunden zu haben.

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche beschrieben,

die dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes auf ganz andere Weise zu untersuchen gestatten, nämlich mit Hilfe der Röntgeninterferenzen des Kristalles. Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Röntgeninterferenzen eines Körpers ist schon mehrfach untersucht worden. Bei Flüssigkeiten haben Mac Farlan[25]), Bennett[26]) und Ewing[27]) mit Röntgenstrahlen die Orientierung von Dipolen im elektrischen Feld nachgewiesen. Bei festen Körpern (NaCl und KCl) haben Hengstenberg[28]) und Bennett[29]) aus den Intensitätsänderungen der Interferenzen beim Anlegen eines elektrischen Feldes an den Kristall die D. K. dieser beiden Stoffe zu berechnen versucht.

Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Röntgeninterferenzen kann im Prinzip von zweierlei Art sein: 1. Durch den reziproken piezoelektrischen Effekt können die Dimensionen und Winkel der Elementarzelle geändert werden, wodurch eine Änderung in der Lage der Interferenzen auftritt. Ein solcher Einfluss kann nur bei Kristallen ohne Symmetriezentrum auftreten. 2. Die Koordinaten der Basis des Gitters können durch gegenseitige Verschiebung oder Drehung der Gitterbausteine geändert werden, ohne dass die Form oder Grösse der Elementarzelle verändert wird. Dadurch wird eine Änderung des Strukturfaktors und damit der Intensität der Interferenzen bewirkt. Dieser Einfluss muss bei allen Jonengittern auftreten.

Die Messungen von Bennett[29]) und Hengstenberg[28]) betrafen den zweiten Fall, da ja sowohl NaCl wie KCl zentrosymmetrische Kristalle bilden. Wie die nachfolgende Rechnung zeigt, sind bei KCl die Intensitätsänderungen ausserordentlich klein. Nimmt man an, dass die Polarisation nur durch die Gitterpolarisation (keine Atompolarisation) bewirkt wird, so ist nach Born[30]) der Zusammenhang zwischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ gegenseitiger Verschiebung δ der beiden Jonengitter und der D. K. ε:

$$\delta = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi e} \cdot \frac{a^3}{4} \cdot \mathfrak{E},$$

wenn das Feld $\mathfrak{E}$ parallel zu einer Achse liegt. Dieser Ausdruck gilt für flächenzentrierte kubische Gitter mit der Kantenlänge a und der Jonenladung e. Für das, durch das Feld deformierte Gitter lautet der Strukturfaktor:

$$S = \Psi_{\mathrm{K}}^{+}\left[1 + e^{\pi i \Sigma h}\left(e^{-\pi i h_1} + e^{-\pi i h_2} + e^{-\pi i h_3}\right)\right]$$
$$+ \Psi_{\mathrm{Cl}}^{-}\left[1 + e^{\pi i \Sigma h}\left(e^{-\pi i h_1} + e^{-\pi i h_2} + e^{-\pi i h_3}\right)\right] \cdot e^{\pi i\left[h_1\left(1 + \frac{2\delta}{a}\right) + h_2 + h_3\right]}$$

Bei KCl ist: $\psi_K^+ = \psi_{Cl}^-$ und somit die relative Intensitätsänderung:

$$\Delta J/J = -\sin^2 \pi h \frac{\delta}{a} \sim -\frac{(\varepsilon-1)^2 a^4 h^2}{256\, e^2} \cdot \mathfrak{E}^2 \text{ für die Reflexe } (h, 0, 0).$$

Für die Reflexion (10, 0, 0) ist somit, bei der grössten möglichen Feldstärke von $\mathfrak{E} = 10^6$ V/cm:

$$\Delta J/J = -4{,}6\,{}^0/_{00}.$$

Durch die Atompolarisation, die sich nach der Theorie von HECKMANN[31]) berechnen lässt, wird dieser Wert noch kleiner. Bei der Messung dieses Effektes ist zu bedenken, dass man, um die Reflexion (10, 0, 0) überhaupt zu erreichen, ziemlich kurzwellige Röntgenstrahlen verwenden muss. Dann sind aber die statistischen Schwankungen, die im zweiten Teil noch näher besprochen werden, auch bei starker Dämpfung des Registrierinstrumentes schon von der gleichen Grössenordnung wie der Effekt selbst. Während HENGSTENBERG[28]) mit der Theorie befriedigend übereinstimmende Resultate erhält, ist dies bei BENNETT[29]) nicht der Fall.

Beim Seignettesalz soll nach der ferromagnetischen Theorie die Polarisation nicht durch gegenseitige translatorische Verschiebung der einzelnen Gitterbestandteile bewirkt werden, sondern durch Orientierung irgendwelcher Bereiche von Jonengruppen mit Dipolmomenten. Das ergibt aber, im Mittel über alle Bereiche eine Basisänderung des Gitters, die sich ebenfalls in einer Intensitätsänderung der Röntgeninterferenzen äussern muss, im Gegensatz zu Eisen, wo sich keine solche Änderung ergibt, weil die Momente nicht durch Jonengruppen, sondern durch einzelne Atome dargestellt werden. Die Berechnung der Intensitätsänderung lässt sich bei Seignettesalz nicht durchführen, weil dessen Struktur nicht bekannt ist. Ihre experimentelle Bestimmung bietet aber ausserordentliche Schwierigkeiten. Der Nachweis der Intensitätsänderungen durch das elektrische Feld ist trotzdem aufschlussreich, weil dadurch die Lageänderung der Jonengruppen ausser allen Zweifel gesetzt wird und damit sicher die Raumladungs- und Atompolarisationshypothese ausgeschlossen wird. Dabei müssen die Intensitätsänderungen analog der D. K. von der Temperatur abhängen. Interessant ist es auch, die Abhängigkeit der reflektierten Intensität von der Temperatur ohne elektrisches Feld am Kristall in der Nähe des Curiepunktes zu untersuchen, um eventuell einen Einfluss des inneren Feldes auf das Reflexionsvermögen festzustellen. Das sind die Aufgaben der vorliegenden Arbeit.

II. Die Apparatur.

Um die, durch das elektrische Feld am Kristall hervorgerufenen Intensitätsänderungen der Röntgenreflexionen messen zu können, muss die Röntgenstrahlquelle eine möglichst hohe und konstante Strahlungs-Intensität liefern. Ausserdem muss dafür gesorgt werden, dass allfällig noch vorhandene kleine Schwankungen der Strahlung irgendwie kompensiert werden, so dass sie das Registrier-Instrument nicht beeinflussen. Da man es bei der Messung um relativ grosse Intensitäten zu tun hat, braucht die Apparatur nicht besonders empfindlich zu sein.

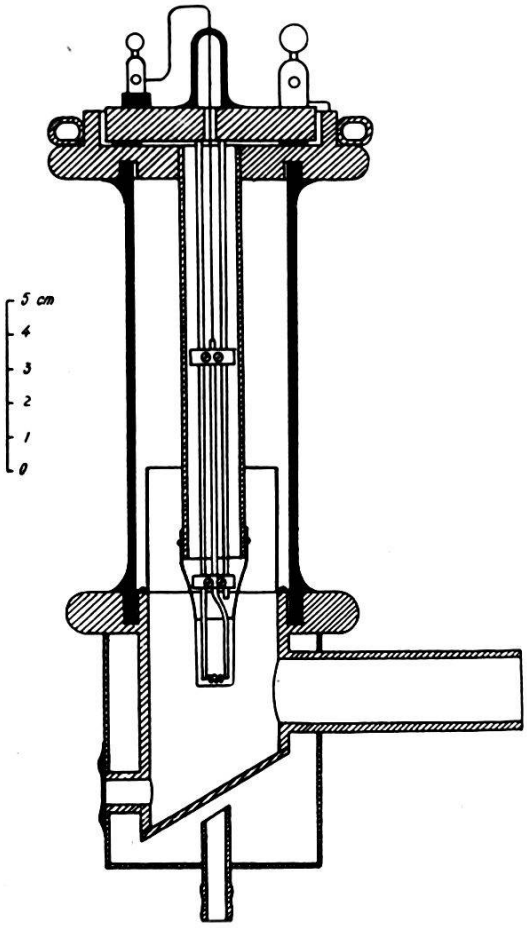


Fig. 1.

Als Strahlungsquelle diente eine selbst angefertigte Elektronenröhre, die wegen ihrer kleinen Dimensionen, hohen Leistung und ihrer einfachen Handhabung hier beschrieben werden soll. Fig. 1 zeigt die Röntgenröhre im Schnitt. Der geerdete Metallfuss, der ganz von einem Wasserkühlmantel umgeben ist, enthält die Antikathode aus Kupfer, das Austrittsfenster für die Strahlung und die Zuleitung zur Pumpe. Auf diesem Fuss ist ein Glasrohr mit Picein aufgekittet. Zur Vermeidung eines Durchschlages von der aufgeladenen Innenwand des Rohres zu den geerdeten

Metallteilen ragt ein konzentrischer Metallzylinder einige Zentimeter in das Rohr hinein, ohne dieses zu berühren. Auf das andere Ende des Rohres ist ein Metallflansch aufgekittet, der an einem, in der Längsrichtung der Röhre verstellbaren Messingrohr den zur Fokussierung der Elektronen nötigen Konzentrationszylinder aus Nickel trägt. Auf diesen Metallflansch wird eine Messingplatte gesetzt, die an zwei Stahlträgern die zylindrische Heizspirale trägt. Die Dichtung zwischen Flansch und Metallplatte geschieht durch eine Gummidichtung. Auf diese Weise ist es möglich, einen durchgebrannten Glühdraht in kurzer Zeit auszuwechseln, ohne dabei die eigentliche Röhre auseinandernehmen zu müssen. Der Metallflansch enthält eine Ringleitung, in der gekühltes

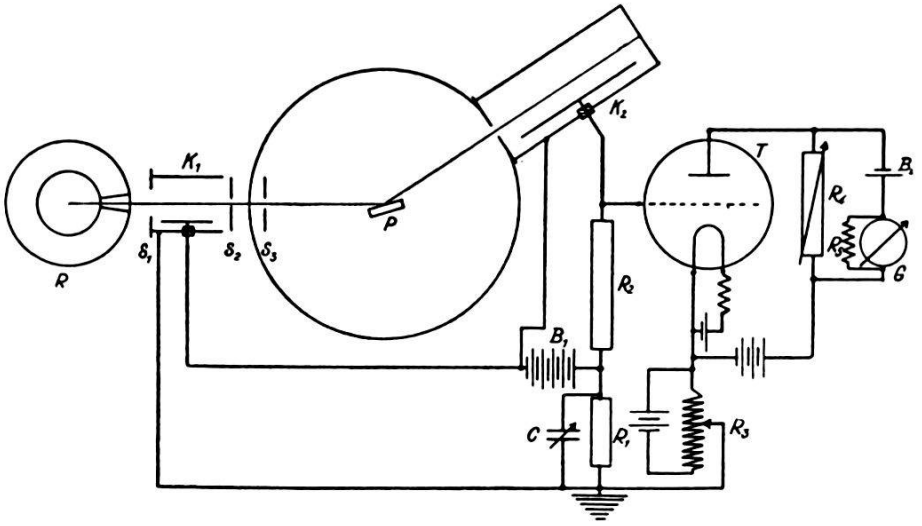


Fig. 2.

Petroleum zirkuliert, zur Ableitung der starken Strahlungswärme der Glühkathode. Die Röhre wurde dauernd mit 16 M. A. und 55 K. V. Scheitelspannung an einem Halbwellen-Apparat betrieben. Die Lebensdauer eines Glühdrahtes betrug dabei etwa 100 Stunden. Die Röhre muss natürlich dauernd an eine kräftige Pumpe angeschlossen sein; hierzu wurde eine zweistufige Quecksilberdampfpumpe von Leybold verwendet. Zur Ausfrierung des Quecksilberdampfes genügen zwei, mit fester Kohlensäure beschickte Ausfriergefässe. Die Heizung der Röhre erfolgte mit Akkumulatoren. Die Strahlung der Röhre war dann weitgehend konstant. Nur die Schwankungen der Netzspannung, die den Hochspannungstransformator speiste, machten sich bei der Strahlung noch bemerkbar.

Die Messung der, durch die elektrische Polarisation des Kristalles bewirkten Intensitätsänderungen erfolgte mit einem Jonisationsspektrographen bei feststehendem, maximal reflektierendem Kristall und feststehender Jonisationskammer. Der

Jonisations-Spektrograph mit dem Verstärker ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Das von der Röntgenröhre R ausgehende Strahlenbündel passiert zunächst eine kleine, mit Luft von Atmosphärendruck gefüllte Jonisationskammer K_1 von 3 cm Länge, die an der Vorderseite einen regulierbaren Spalt S_1 trägt. Hinter dieser Kammer befindet sich das Spaltsystem S_2 S_3, das ein dünnes Strahlenbündel ausblendet. Dieses fällt auf die, an einem Goniometerkopf justierbar befestigte Kristallplatte P. Die reflektierte Kupfer-K_α-Strahlung wird in einer, mit Argon von Atmosphärendruck gefüllten Jonisationskammer K_2 von 25 cm Länge aufgefangen. In dieser Kammer wird die Strahlung praktisch vollständig absorbiert. Beide Kammern sind durch die Batterie B_1 auf 250 Volt geladen. Bei dieser Spannung wird für Kammer 2 die Sättigung bei jeder Intensität erreicht. Die beiden Jonisationsströme i_1 und i_2 erzeugen an den beiden Ableitwiderständen R_1 und R_2 die Spannungen E_1 bzw. E_2. Da sie gegeneinander geschaltet sind, so ist das Gitterpotential E der Verstärkerröhre $T: E = E_1 - E_2$. Diese Verstärkerröhre ist eine spezielle Triode von Philips Type 4060. Sie besitzt einen äusserst kleinen Gitterstrom ca. 10^{-13} Amp., weil die Steuerelektrode hochisoliert ist und die Anodenspannung, zur Vermeidung der Jonisation der Gasreste, nur 4 Volt beträgt. Die Steilheit der Röhre ist $30 \cdot 10^{-6}$ Amp./Volt. Da der Gitterableitwiderstand $R_2 = 1{,}05 \cdot 10^{10}\ \Omega$ ist, so ist der Gleichstromverstärkungsfaktor $g = 3 \cdot 10^5$. Der Anodenstrom der Röhre wird durch die Batterie B_2 und den Widerstand R_4 kompensiert, so dass das Spiegelgalvanometer G als Nullinstrument benützt wird. Die Empfindlichkeit des Galvanometers beträgt im aperiodischen Grenzzustand bei 80 cm Skalenabstand $8{,}54 \cdot 10^6$ cm/Amp. Die Empfindlichkeit der Apparatur beträgt demnach $4 \cdot 10^{-14}$ Amp./mm. Die Ausschläge des Galvanometers sind für kleine Amplituden proportional der Intensitätsänderung der in die Kammer 2 fallenden Strahlung. Die Ausschläge des Galvanometers wurden photographisch registriert, um bei den stets vorhandenen Schwankungen Mittelwerte bilden zu können. Den Aufbau der Apparatur zeigt Fig. 3. Die Elektrometertriode T und der Widerstand R_2 befinden sich in einem Messinggehäuse direkt auf der zweiten Jonisationskammer, die selbst in ein geerdetes Metallgehäuse gebaut ist. Eine bewegliche metallisch geschützte Leitung verbindet die Verstärkerröhre mit zwei Metallkasten, die das Gitterpotentiometer R_3, den Widerstand R_4 und alle Batterien enthalten. Von hier führen zwei geschützte Leitungen zum Galvanometer G und zu K_1. Die ganze Apparatur ist somit in ein geerdetes Metall-

gehäuse eingeschlossen, was zur Vermeidung von Störungen, infolge der benachbarten Hochspannung, unbedingt nötig ist.

Mit dieser Anordnung ist es, wie die nachfolgende Rechnung zeigt, möglich, kleine Schwankungen der Primärstrahlung, die von Spannungsschwankungen an der Röntgenröhre herrühren, zu kompensieren, trotzdem in der Jonisationskammer 1 der Jonisationsstrom vom Gesamtspektrum, nicht nur von K_α-Strahlung erzeugt wird. Der Vorteil dieser Apparatur besteht darin, dass der Widerstand R_1 relativ klein $4 \cdot 10^6\ \Omega$ ist. Das hat zur Folge, dass man mit einer Batterie für beide Kammern auskommt,

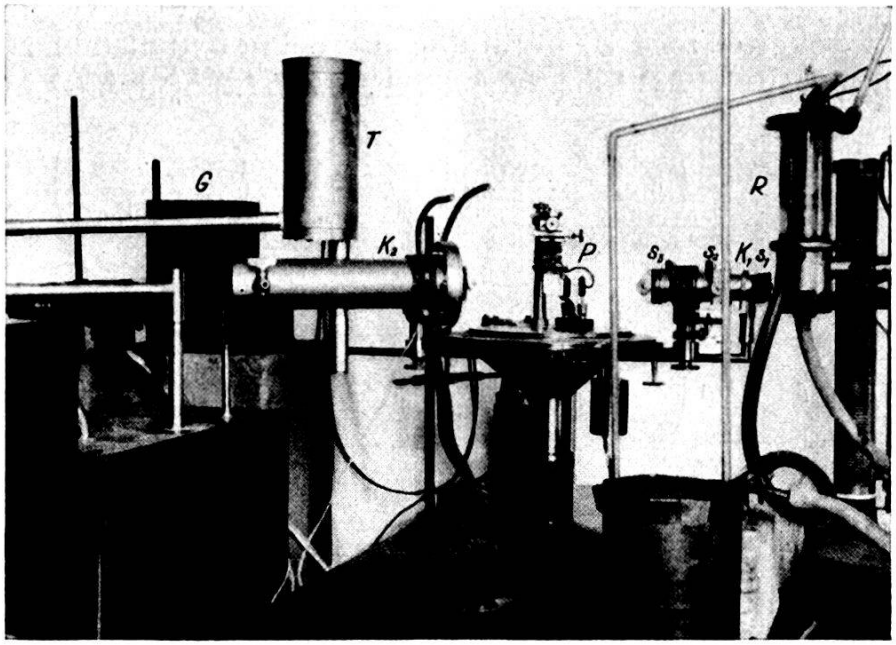


Fig. 3.

weil die Isolationen der Batterie und ihrer Zuleitungen gegen Erde nur etwa $10^{12}\ \Omega$ betragen muss. Dieser Wert wurde mit gewöhnlichen, gummiisolierten Kabeln, die mit Paraffin überzogen wurden, ohne weiteres erreicht. Ausserdem braucht die Kompensationseinrichtung keinen nennenswerten Platz.

Es soll nun gezeigt werden, dass die Kompensation möglich ist, wenn die beiden Spannungen ein bestimmtes, von der Spannung der Röntgenröhre abhängiges Verhältnis haben. Die Einstellung dieses Verhältnisses geschieht mit Hilfe des, an der Kammer 1 angebrachten, regulierbaren Spaltes S_1. Dabei ist R_1 so gewählt, dass die Öffnung von S_1 stets grösser ist als die von S_2 S_3.

Die Abhängigkeit der Intensität der charakteristischen Strahlung von der Spannung V der Röntgenröhre ist, nach Jönsson[32]):

$$J = \text{const}\ (V - V_k)^x,$$

wobei x für Kupfer sehr nahe an 2 liegt. V_k ist die Anregungsspannung der Serie. Ferner ist nach KULENKAMPFF[33]) die Intensität des Bremsspektrums zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$:

$$dJ_\lambda = \text{const}\ \frac{1}{\lambda^2}\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}\right) d\lambda,$$

wo

$$\lambda_0 = \frac{\varepsilon V}{h c}$$

die Grenzwellenlänge bedeutet. Nun ist zu berücksichtigen, dass die Spannung V eine intermittierende Sinusschwingung mit dem Scheitelwert V_0 darstellt. Berechnet man den zeitlichen Mittelwert der Strahlung, so erhält man für die K_α-Linie:

$$J_\alpha = a_\alpha \left(V_0^2 \frac{\pi}{4} - 2\, V_0 V_k + V_k^2 \left(\frac{\pi}{2} - \frac{V_k}{V_0}\right)\right)$$

für die K_β-Linie:

$$J_\beta = a_\beta \left(V_0^2 \frac{\pi}{4} - 2\, V_0 V_k + V_k^2 \left(\frac{\pi}{2} - \frac{V_k}{V_0}\right)\right)$$

für das Bremsspektrum:

$$dJ_\lambda = \frac{b}{\lambda^2}\left(\frac{\varepsilon V_0}{hc} + \frac{h c}{2\,\lambda^2\,\varepsilon\, V_0} - \frac{\pi}{2\,\lambda}\right).$$

Hierbei ist allerdings:

$$\arcsin \frac{\lambda_0}{\lambda_\alpha},\ \arcsin \frac{\lambda_0}{\lambda_\beta},\ \arcsin \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

durch die betreffende Sinusfunktion ersetzt; das ist aber zulässig, da $\lambda_{\alpha,\beta} \gg \lambda_0$ ist, und da die für K_1 wirksamen Wellenlängen λ ebenfalls gross gegen λ_0 sind. Nun wird die Strahlung bis sie zu K_1 gelangt noch durch das Aluminiumfenster der Röhre und der Kammer geschwächt. Das Produkt aus Schichtdicke und Absorptionskoeffizient lässt sich darstellen durch die Form:

$$\mu_{al} \cdot d = n \cdot \lambda^3,$$

wobei die Absorption durch Streuung, wegen der grossen Wellenlänge, vernachlässigbar ist. Nun ist nach KULENKAMPFF[34]) die Jonisation unabhängig von λ proportional der absorbierten Inten-

sität. Es sei K dieser Proportionalitätsfaktor. Ist l die Länge der Kammer 1 und μ_L der Absorptionskoeffizient für Luft, so ist:

$$\mu_L \, l = m \lambda^3 .$$

Der gesamte Jonisationsstrom von K_1 ist also:

$$i_1 = \left[(a_\alpha c' + a_\beta \cdot e') \left(V_0^2 \frac{\pi}{4} - 2 V_0 V_k + V_k^2 \right) \left(\frac{\pi}{2} - \frac{V_k}{V_0} \right) \right)$$

$$+ b \cdot \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{e^{-n\lambda^3}}{\lambda^2} (1 - e^{-m\lambda^3}) \cdot \left(\frac{\varepsilon V_0}{h c} + \frac{h c}{2 \lambda^2 \varepsilon V_0} - \frac{\pi}{2 \lambda} \right) d \lambda \Big] K$$

wenn:

$$c' = (1 - e^{-m \lambda_\alpha^3}) \, e^{-n \lambda_\alpha^3}$$

$$e' = (1 - e^{-m \lambda_\beta^3}) \, e^{-n \lambda_\beta^3}$$

gesetzt ist. Es ist $m \lambda^3 \ll 1$, somit: $1 - e^{-m\lambda^3} \sim m \lambda^3$; dann lautet das erste Integral:

$$m \cdot \int_{\lambda_0}^{\infty} e^{-n\lambda^3} \lambda \, d \lambda = \frac{m}{2 \cdot \sqrt[3]{n^2}} \left[\pi \left(\frac{2}{3} \right) - \int_0^{n \lambda_0^3} e^{-x} \cdot x^{2/3} \, d x \right]$$

wo $\pi(x)$ die Gauss'sche π Funktion ist.

Das Integral des Resultates kann man vernachlässigen, da $n \lambda_0^3 \ll 1$ ist.

Das zweite Integral ergibt ebenso:

$$m \cdot \int_{\lambda_0}^{\infty} e^{-n\lambda^3} \, d \lambda = \frac{m}{\sqrt[3]{n}} \left(\pi \left(\frac{1}{3} \right) - \sqrt[3]{n} \, \lambda_0 \right)$$

schliesslich das dritte Integral:

$$m \cdot \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{e^{-n\lambda^3}}{\lambda} \, d \lambda = - \frac{m}{3} \left(C + \lg n \lambda_0^3 \right)$$

wo C die Euler'sche Konstante ist.

In die Kammer K_2 fällt ein Teil $s \cdot J_\alpha$ der K_α-Strahlung, so dass

$$i_2 = K \cdot s \cdot J_\alpha$$

ist. Sind nun R_1 bzw. R_2 die beiden Ableitwiderstände der Jonisationsströme, so ist das Potential E des Gitters gegenüber Erde:

$$E = E_1 - E_2 = R_1 i_1 - R_2 i_2$$

$$E = K\Bigg[(-R_2 s a_\alpha + R_1 (a_\alpha c' + a_\beta e')\left(V_0^2 \frac{\pi}{4} - 2 V_0 V_k + V_k^2 \left(\frac{\pi}{2} - \frac{V_k}{V_0}\right)\right)$$
$$+ R_1 b \Bigg\{ \frac{\varepsilon V_0}{h c} \pi \left(\frac{2}{3}\right) \frac{m}{\sqrt[3]{n^2}} - \frac{h c}{2 \varepsilon V_0} \cdot \frac{m}{3} \quad (\lg n \lambda_0^3 + C)$$
$$- \frac{\pi}{2} \frac{m}{\sqrt[3]{n}} \left(\pi \left(\frac{1}{3}\right) - \sqrt[3]{n} \lambda_0\right) \Bigg\} \Bigg] .$$

Die Kompensation für ein gegebenes V_0 ist erreicht, wenn:

$$\frac{\partial E}{\partial V} = 0$$

ist.

Diese Gleichung erlaubt die Elimination von s. Zur Berechnung von E_1 und E_2 sind folgende Zahlen zugrunde gelegt:

$$\left.\begin{aligned} n &= 0{,}1135 \text{ Å}^{-3} \\ c' &= 2{,}48 \text{ m} \\ e' &= 1{,}98 \text{ m} \\ V_k &= 8890 \text{ Volt} \end{aligned}\right\} \text{ nach Allen und Küstner.*)}$$

Ferner ergab die Ausmessung des Spektrums der Röntgenröhre:

$$\frac{a_\alpha}{a_\beta} = 6{,}49; \quad \frac{a_\alpha}{b}\left(V_0^2 \frac{\pi}{4} - 2 V_0 V_k + V_k^2 \left(\frac{\pi}{2} - \frac{V_k}{V_0}\right)\right) = 4{,}48 \text{ Å}^2.$$

Mit der Thomsonwage wurde die Spannung $V_0 = 57900$ Volt bestimmt, woraus sich die Grenzwellenlänge $\lambda_0 = 0{,}213$ Å in guter Übereinstimmung mit dem aus der Spektralaufnahme ermittelten Wert ergibt.

Mit diesen Zahlen berechnet sich das Verhältnis der beiden Spannungen E_1 und E_2 zu:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{19{,}10}{15{,}92} = 1{,}20 .$$

Mit Hilfe des, zwischen Gitter und Kathode, geschalteten Potentiometers R_3 lassen sich die an den Widerständen erzeugten

*) Handbuch f. exp. Phys. Bd. **24**, 1. Teil, S. 242—244.

Potentiale kompensieren und messen. Es ergab sich, bei eingestellter Kompensation der beiden Jonisationsströme:

$$E_1 = 0{,}322 \text{ Volt}$$
$$E_2 = 0{,}185 \text{ Volt}$$

somit:

$$\frac{E_1}{E_2} = 1{,}74.$$

Aus dieser Ableitung sieht man, dass die Kompensation möglich ist, obgleich die eine Kammer monochromatische, die andere polychromatische Strahlung erhält. Dabei ergibt die Theorie in Übereinstimmung mit dem Experiment:

$$E_2 < E_1.$$

Die Diskrepanz des berechneten und gemessenen Verhältnisses beruht wohl darauf, dass der Strom i_1 nicht nur durch die Jonisation in Luft, sondern zum Teil auch durch Elektronen verursacht wird, die durch auffallende Strahlung aus den Wänden der Kammer ausgelöst werden.

Die Einstellung des richtigen Wertes von s geschah an der Apparatur dadurch, dass die Spaltöffnung von S_1 solange verändert wurde, bis eine Änderung der Spannung der Röntgenröhre um 5% keinen Ausschlag des Galvanometers ergab.

Zu beachten ist noch, dass zwar $\frac{\partial E}{\partial V} = 0$ sein kann und trotzdem die Kompensation nicht vollständig ist. Das tritt ein, wenn die Zeitkonstanten $R_1 \cdot C_1$ und $R_2 \cdot C_2$ der beiden Gitterkreise nicht gleich sind. C_1 und C_2 sind die Kapazitäten der beiden Kreise. Dann ergibt sich bei jeder Schwankung ein kurzer Stoss auf das Galvanometer. Zur Vermeidung dieser Störung genügt es, parallel zu R_1 eine gewisse Kapazität C zu schalten, da ja $R_1 < R_2$ ist.

Eine Kompensation der Batterieschwankungen erwies sich als nicht notwendig. Bei sorgfältiger Behandlung der Batterien war es stets zu erreichen, dass das Galvanometer höchstens einen sehr kleinen und stets linearen Gang hatte, der die Messung nicht beeinflusste. Dazu musste vor der Messung die Apparatur stets einige Stunden in Betrieb sein.

Die angegebene Schaltung ermöglicht es, Schwankungen der Strahlung, hervorgerufen durch Spannungsschwankungen der Röntgenröhre, zu kompensieren. Nun enthält aber die Strahlung noch Schwankungen statistischer Art, weil der Emissions- und Absorptionsprozess der Strahlung nicht kontinuierlich, sondern in Quanten erfolgt. Die Kompensation kann also nur bis zu

einem Minimum getrieben werden. Zur Kontrolle der Apparatur wurde die Grösse dieser Schwankungen nach der Virialmethode von CLAUSIUS berechnet. Die Registrierung der Strahlungsintensität erfolgt mit einem Galvanometer, dessen Bewegungsgleichung lautet:

$$\Theta \cdot \varphi^{\cdot\cdot} + p \ \varphi^{\cdot} + f \cdot \varphi = k \cdot J(t). \tag{1}$$

In dieser Gleichung ist:

Θ das Trägheitsmoment;
p die Dämpfungskonstante; f die Direktionskraft;
k das durch den Strom 1 erzeugte Drehmoment;
φ der Drehwinkel;
$J(t)$ der durch das Galvanometer zurzeit t fliessende Strom.

Zunächst sollen nur die Schwankungen berechnet werden, die von i_2 herrühren. Hinter der Verstärkerröhre fliesst durch das Galvanometer der Strom I'. Ist S die Steilheit der Röhre, so gilt:

$$J'(t) = R_2 \cdot S i_2(t) - J_0 = J_2 - J_0,$$

wenn I_0 der den mittleren Strom von I' kompensierende Strom ist. Ferner ist:

$$\overline{\varphi} = 0$$

durch Multiplikation der Gleichung 1 mit φ erhält man:

$$\frac{d}{dt}(\varphi\varphi^{\cdot}) - \varphi^{\cdot 2} + \frac{p}{2\Theta}\frac{d}{dt}(\varphi^2) + \frac{f}{\Theta}\varphi^2 = \frac{k}{\Theta} J_2(t)\varphi - \frac{k}{\Theta} \cdot J_0 \cdot \varphi .$$

Beachtet man, dass das zeitliche Mittel des zeitlichen Differentialquotienten Null ist, da ja sowohl φ wie $\varphi^{\cdot}$ stets endlich sind, so erhält man durch Integration:

$$-\overline{\varphi^{\cdot 2}} + \frac{f}{\Theta}\overline{\varphi^2} = \frac{k}{\Theta}\overline{J_2(t)\,\varphi}. \tag{2}$$

Analog ergibt sich nach Multiplikation von (1) mit $\varphi^{\cdot}$ und Integration:

$$\frac{p}{\Theta}\overline{\varphi^{\cdot 2}} = \frac{k}{\Theta}\overline{J_2(t)\,\varphi^{\cdot}}$$

durch Einsetzen in (2):

$$\frac{f}{\Theta}\overline{\varphi^2} = \overline{J_2(t)\left(\frac{k}{p}\varphi^{\cdot} + \frac{k}{\Theta}\varphi\right)}. \tag{3}$$

Der Strom I_2 (t) setzt sich aus einzelnen, durch ein Quant ausgelösten Stromstössen zusammen, die, wegen der Kompensation des mittleren Stromes, statistisch über positive und negative Werte verteilt sind. Ist τ die Dauer eines solchen Stosses, so erhält man durch Integration der Gleichung (1) von t bis $t+\tau$

$$(\dot{\varphi}_{t+\tau}-\dot{\varphi}_t)+\frac{p}{\Theta}(\varphi_{t+\tau}-\varphi_t)+\frac{f}{\Theta}\cdot\int_t^{t+\tau}\varphi\,d\,t=\frac{k}{\Theta}\int_t^{t+\tau}J_2\,(t)\,d\,t$$

hierbei ist: $\int_t^{t+\tau}J_2(t)\,dt$ die Elektrizitätsmenge Q, die durch einen Stoss durch das Galvanometer transportiert wird. Da τ sehr klein ist, kann man: $\int_t^{t+\tau}\varphi\,dt=\varphi_t\cdot\tau$ setzen. Man erhält somit nach Multiplikation mit $k\cdot J_{t+\tau}$

$$k\cdot J_{t+\tau}\left(\frac{\dot{\varphi}_{t+\tau}}{p}+\frac{\varphi_{t+\tau}}{\Theta}\right)=\frac{k^2}{p\,\Theta}\cdot Q\cdot J_{t+\tau}+k\cdot J_{t+\tau}\left(\frac{\dot{\varphi}_t}{p}+\frac{\varphi_t}{\Theta}\right)+\frac{f\,k}{p\,\Theta}J_{t+\tau}\varphi_t\cdot\tau.$$

Beachtet man, dass $\dot{\varphi}_t$ und φ_t vollkommen unabhängig von $J_{t+\tau}$ sind, nicht aber $\dot{\varphi}_{t+\tau}$ und $\varphi_{t+\tau}$, so erhält man durch zeitliche Mittelwertsbildung:

$$\overline{k\cdot J_2\cdot\left(\frac{\dot{\varphi}}{p}+\frac{\varphi}{\Theta}\right)}=\frac{k^2}{p\,\Theta}\cdot Q\cdot\overline{J_2}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in (3) ein, so erhält man schliesslich:

$$\frac{f}{\Theta}\overline{\varphi^2}=\frac{k^2}{p\,\Theta}\cdot Q_{\alpha_2}\cdot\overline{J_2}. \tag{4}$$

Zu diesem Schwankungsquadrat müsste nun noch das Schwankungsquadrat des Jonisationsstromes I_1 addiert werden. I_1 ist von derselben Grössenordnung wie I_2, dagegen ist, wie die Rechnung zeigt, für alle Wellenlängen $Q_{\lambda_1}\ll Q_{\lambda_2}$, da ja der Ableitwiderstand R_2 10^4 mal grösser ist als R_1. I_1 trägt daher zu den Schwankungen nicht bei.

Die zur Berechnung der Schwankung nötigen Galvanometerkonstanten lassen sich auf einfache Weise bestimmen. Es sei T_0 die Schwingungsdauer des offenen Galvanometers, C seine Stromempfindlichkeit in Bogenmass / Stromeinheit, Λ_0 das logarith-

mische Dämpfungsdekrement des offenen Galvanometers, R der parallel geschaltete aperiodische Grenzwiderstand. Dann ist:

$$\frac{f}{\Theta} = \frac{4\pi^2}{T_0^2}; \quad k = \frac{4\pi^2}{T_0^2} \cdot \Theta \cdot C; \quad p = \frac{k^2}{R + R_G} + \frac{2\,\Theta}{T_0} \Lambda_0 .$$

Bestimmt man ferner, bei einem äusseren Widerstand R', das logarithmische Dämpfungsdekrement Λ', die Schwingungszeit T' und die Stromempfindlichkeit C', so ist:

$$\Theta = \frac{(R' + R_G)\left(\frac{\Lambda_0'}{T_0'} - \frac{\Lambda_0}{T_0}\right)}{8\pi^4 C_0'^2} .$$

Nach dieser Methode ergab sich für das benützte Galvanometer:

$$\begin{aligned} \Theta &= 0{,}964 \text{ gr cm}^2 \\ k &= 9{,}92 \cdot 10^{-6} \text{ gr}^{1/2} \text{cm}^{1/2} \\ p &= 0{,}408 \text{ gr cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ \frac{f}{\Theta} &= 1{,}15 \text{ sec}^{-2} \end{aligned}$$

Die zur Erzeugung eines Jonenpaares gebrauchte Röntgenstrahlenergie ist unabhängig von λ[34]) : W = 30 Voltelektronen. Hieraus ergibt sich für die Elektrizitätsmenge Q_{α_2} bei Absorption eines Quants CuK_α-Strahlung:

$$Q_{\alpha_2} = 2{,}67 \cdot 10^{-11} \text{ Coulomb.}$$

Zur Prüfung der Apparatur wurde, nach sorgfältiger Einstellung der Kompensation der äusseren Schwankungen, der Galvanometerausschlag photographisch registriert. I_2 wurde dadurch bestimmt, dass während kurzer Zeit eine 8% der K_α-Strahlung absorbierende Aluminiumfolie in den Strahlengang gebracht wurde. Die Messung ergab:

$$J_2 = 4{,}54 \cdot 10^{-6} \text{ Amp.};$$

bei $l = 80$ cm Skalenabstand beträgt somit die mittlere Schwankung:

$$\overline{\Delta X} = \sqrt{l^2 \overline{\varphi^2}} = 0{,}806 \text{ mm.}$$

Die Registrierung wurde in Bereiche eingeteilt, die so klein waren, dass nie mehr als ein Maximum in einem Bereich lag. Aus den so erhaltenen 342 mittleren Ordinaten wurde, nach der Methode der kleinsten Quadrate, die mittlere Gerade und die mittlere Schwankung bestimmt. Diese ergab:

$$\overline{\Delta X} = 0{,}977 \text{ mm.}$$

Wie man sieht, ist die Kompensation der äusseren Schwankungen sehr gut. Zur besseren Illustration ihrer Wirksamkeit sind in Fig. 4 drei unmittelbar hintereinander aufgenommene Registrierungen dargestellt. *a* zeigt den Ausschlag des Galvanometers bei arbeitendem Verstärker, aber ohne Strahlung. Die sehr kleinen Ausschläge rühren von α-Teilchen der Wand von K_2 her. Der Gang der Apparatur ist klein und vollkommen linear. *b* zeigt eine Registrierung mit Strahlung, aber ohne Kompensation ihrer Schwankungen, da R_1 kurzgeschlossen wurde. *c* ist eine entsprechende Registrierung mit Kompensation, also offenem R_1 bei gleicher Strahlungsintensität. Ein Vergleich von *b* und *c* zeigt sofort, dass die von Spannungsschwankungen der Röntgenröhre herrührenden Schwankungen sehr gross sind, so dass die statistischen Schwankungen in ihnen völlig untergehen. Aus *c*

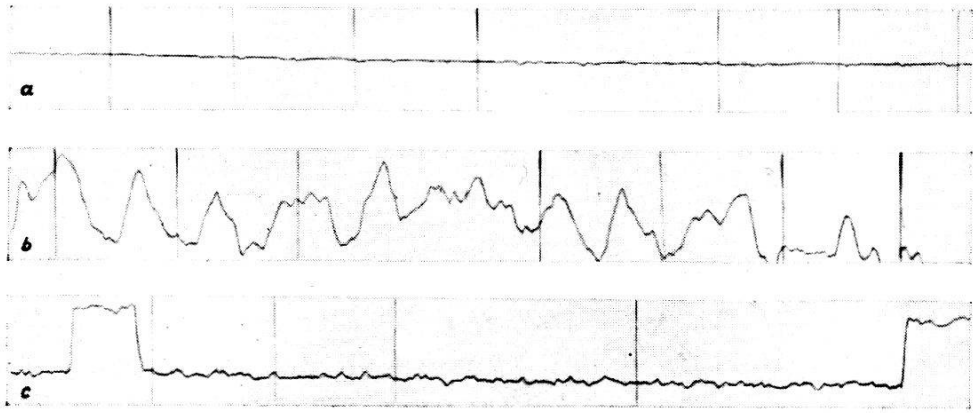


Fig. 4.

ergibt sich ferner, dass es selbst innerhalb kleiner Bereiche möglich ist, sehr genaue Mittelwerte zu bilden. An den Enden von *c* ist der durch die Aluminiumfolie bewirkte Ausschlag zur Intensitätsbestimmung registriert.

Da die D. K. des Seignettesalzes zwischen + 15 und + 30° C stark temperaturabhängig ist, so war anzunehmen, dass auch die durch das elektrische Feld bedingte Intensitätsänderung der Röntgenreflexionen in ähnlicher Weise von der Temperatur abhängen würden. Um diese Abhängigkeit zu messen, wurde über den ganzen Spektrographen ein mit Filz ausgekleideter, wärmeisolierender Kasten gebaut, der eine Kühlwasserleitung und einen kleinen elektrischen Ofen enthält. Durch Kombination von Kühlung und Heizung war es möglich, jede gewünschte Temperatur zwischen 15 und 30° C herzustellen und sie während 10 bis 20 Minuten auf 0,1° konstant zu halten. Die Temperatur des Kristalles wurde mit einem Thermoelement aus Kupfer-

Konstantan und einem Spiegelgalvanometer bestimmt. Die E. M. K. ist zwischen 15^0 und 30^0 eine lineare Funktion der Temperaturdifferenz. Die eine Lötstelle befand sich direkt an der Kristallplatte, die andere in einem Dewargefäss mit Wasser von konstanter Temperatur. Die Empfindlichkeit der Anordnung betrug 58,5 cm Ausschlag pro Grad. Für die Messung der Abhängigkeit der reflektierten Intensität des Kristalles ohne elektrisches Feld von der Temperatur, wurde diese Empfindlichkeit durch einen Vorschaltwiderstand auf 13,7 cm/^{0} reduziert.

Als Spannungsquelle für das elektrische Feld standen Gleichstrom bis zu 300 Volt und Wechselstrom von 50 Per. bis 220 Volt zur Verfügung. Für die höheren Frequenzen, $0{,}5 \cdot 10^5$ sec^{-1} bis $10 \cdot 10^5$ sec^{-1} wurde ein kleiner Dreipunktgenerator gebaut, der Spannungen bis zu 170 Volt an den Kristall anzulegen gestattete. Als Generatorröhre wurde die Philips-Röhre TCO 3/5 verwendet. Zur Frequenzmessung wurde ein Wellenmesser mit mehreren Messbereichen gebaut.

III. Die Kristalle.

Bei der Inangriffnahme der vorliegenden Arbeit war über die Struktur des Seignettesalzes noch nichts bekannt, so dass zunächst wenigstens die Gitterkonstanten der Substanz gemessen werden mussten. Eine Laueaufnahme in Richtung der a-Achse ergab die Symmetrie C_{2v} in Übereinstimmung mit der in der Einleitung diskutierten Kristallklasse V. Ebenso liess sich durch Ausmessung der Winkel das von Müttrich[1]) gefundene Achsenverhältnis bestätigen. Zunächst wurden zur ungefähren Bestimmung der Identitätsperioden der $\{0, 1, 0\}$ und $\{0, 0, 1\}$ Richtungen Drehkristallaufnahmen um diese Richtungen hergestellt. Für die Richtung $\{0, 1, 0\}$ musste ein dünnes Stäbchen nach dem, weiter unten beschriebenen Verfahren, geschnitten werden. Für die $\{0, 0, 1\}$ Richtung erhält man leicht, durch rasches Auskristallisieren einer gesättigten Lösung, dünne Nadeln in Richtung der c-Achse. Aus den beiden Drehaufnahmen ergaben sich als ungefähre Werte:

$$b = 14{,}5 \text{ Å}$$
$$c = 6{,}5 \text{ Å}.$$

Für die a-Achse ergäbe sich daraus nach dem Achsenverhältnis ungefähr:

$$a = 12{,}5 \text{ Å}.$$

Zur genauen Bestimmung der Kanten wurde eine Reflexion der (1, 0, 0) Ebene vermessen, die bei Verwendung von CuK_α-Strahlung unter einem Glanzwinkel von ca. 15° auftritt. Diese Reflexion wurde nach der Bragg'schen Methode photographiert und auf die gleiche Platte die symmetrischen Reflexionen erster Ordnung von Kalkspat an der Spaltfläche aufgenommen. Als genauer Wert des Glanzwinkels ergab sich:

$$\vartheta/_2 = 14^0\,59' \pm 3'.$$

Diese Reflexion hat also die Indices (4, 0, 0), woraus sich ergibt:

$$a = 11{,}91 \pm 0{,}04 \text{ Å}$$
$$b = 14{,}32 \pm 0{,}05 \text{ Å}$$

und damit aus dem Achsenverhältnis:

$$c = 6{,}20 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

Zur Kontrolle dieser Werte wurde die Zahl der in der Elementarzelle vorhandenen Moleküle Z berechnet. Da eine Angabe der Dichte nur in der Int. Crit. Tables[35]) zu finden war, wurde die Dichte ϱ nochmals bestimmt. In dieser Tabelle ist $\varrho = 1{,}79$ gr/cm³ angegeben. Da Seignettesalz nur von Xylol nicht angegriffen wird, so wurde zunächst die Dichte von Xylol und hieraus die Dichte des Seignettesalzes ermittelt. Es ergab sich:

$$\varrho = 1{,}77 \pm 0{,}01 \text{ gr/cm}^3.$$

Das Molekulargewicht des Seignettesalzes ist $M = 282{,}1$, somit:

$$Z = 4{,}02 \pm 0{,}06 \sim 4.$$

Die Annäherung an die Ganzzahligkeit von Z ist also sehr gut. Während der Entstehung der vorliegenden Arbeit veröffentlichten Warren und Krutter[36]) eine kurze Notiz, in der sie ebenfalls die Elementarkanten angeben; ihre Werte sind:

$$a = 11{,}85 \text{ Å}$$
$$b = 14{,}25 \text{ Å}$$
$$c = 6{,}21 \text{ Å}.$$

Sie bestimmten ferner die Raumgruppe V^3. Diese Werte stehen also mit den unsrigen in guter Übereinstimmung. Die Messungen der Intensitätsänderungen durch das elektrische Feld wurden an der Reflexion (2, 2, 2) durchgeführt. Für diese ergibt sich der Glanzwinkel: $\vartheta/_2 = 17^0\,34'$. Diese Reflexion wurde gewählt, weil aus praktischen Gründen, das Feld immer senkrecht zur

reflektierenden Netzebene steht, da es durch auf die Oberfläche aufgeklebte Aluminiumfolien erzeugt wurde. Die günstigste Feldrichtung, d. h. die Richtung der grössten D. K. ist die Richtung senkrecht zu [1, 0, 0]. Vorversuche zeigten aber, dass gerade die Reflexionen dieser Netzebene wegen ihrer speziellen Indices keinen Effekt ergeben. Wir wählten daher die Ebene [1, 1, 1] als reflektierende Netzebene und beobachteten die Intensitätsänderungen in zweiter Ordnung, weil zu erwarten ist, dass die Grösse des Effektes mit der Ordnungszahl anwächst. Das elektrische Feld steht senkrecht zur Ebene [1, 1, 1], hat also nicht mehr die optimale Richtung. Offenbar ist nur seine Komponente senkrecht zu [1, 0, 0] für den Effekt massgebend. Aus dem Achsenverhältnis ergibt sich der Winkel zwischen [1, 1, 1] und [1, 0, 0] zu 64°30′; die wirksame Feldstärke ist also ungefähr die Hälfte der angelegten. Dieser Umstand fällt aber nicht in Betracht, da die zur Messung benötigten Feldstärken (max. 800 V/cm) noch weit unter der Durchbruchspannung (ca. 10000 V/cm) liegen.

Die Kristallplatten wurden nach mannigfachen Versuchen*) nach dem folgenden Verfahren geschnitten. Eine Seidenschnur ohne Ende läuft über zwei Rollen, von denen die eine auf der horizontalen Achse eines Motors sitzt, während die andere an einem, um die Motorachse drehbar angebrachten Hebel befestigt ist. Das eine Ende des Hebels läuft sehr genau in einer vertikalen Führung; das andere Ende trägt ein Gewicht zur Regulierung des Auflagerdruckes des rasch umlaufenden Fadens auf dem Kristall. Der Faden wird beim Schneiden dauernd durch Wasser befeuchtet. Der Kristall ist auf einem, mit einstellbaren Anschlägen versehenen Tisch, eingespannt. Auf diese Weise gelingt es, sehr feine und ebene Schnittflächen zu erzeugen. Fig. 5 zeigt ein Bild des Apparates.

Die von der Firma Brush Laboratories Co. in Cleveland gelieferten, grossen Halbkristalle (ca. 20 × 5 × 10 cm) besassen an natürlichen Flächen: [1, 1, 0], [2, 1, 0], [2, $\bar{1}$, 0], [1, $\bar{1}$, 0] und [0, 0, 1]. Zur Herstellung der Platten wurden zunächst zwei Schnitte senkrecht zu [1, 1, 0] und [0, 0, 1] angelegt. Hierauf wurde der Kristall auf einen dieser Schnitte gelegt und senkrecht zu diesem und unter einem Winkel von 33°50′ gegen die Ebene [0, 0, 1] eine Platte parallel [1, 1, 1] geschnitten. Die Dicke betrug 2 ÷ 3 mm, die Oberfläche ca. 15 × 20 mm.

Die grösseren Unebenheiten der Platten wurden auf einer feuchten Mattscheibe mit wenig Bimssteinpulver geglättet und

*) Zusammen mit Herrn G. Busch.

sodann mit wenig Wasser nachpoliert. Dabei zeigte es sich, dass ein zu sorgfältiges Schleifen die Oberfläche zerstört. Durch das Polieren soll vielmehr nur die oberste, schon zerstörte Schicht weggelöst werden.

Grosse Sorgfalt wurde auch auf das Anbringen der Elektroden verwendet. Vor allem müssen diese sehr dicht an der Kristalloberfläche anliegen, weil schon eine geringe Zwischenschicht, wegen der hohen D. K. des Seignettesalzes, die Feldstärke im Innern des Kristalles merkbar vermindert. Ist δ die Dicke, ε' die

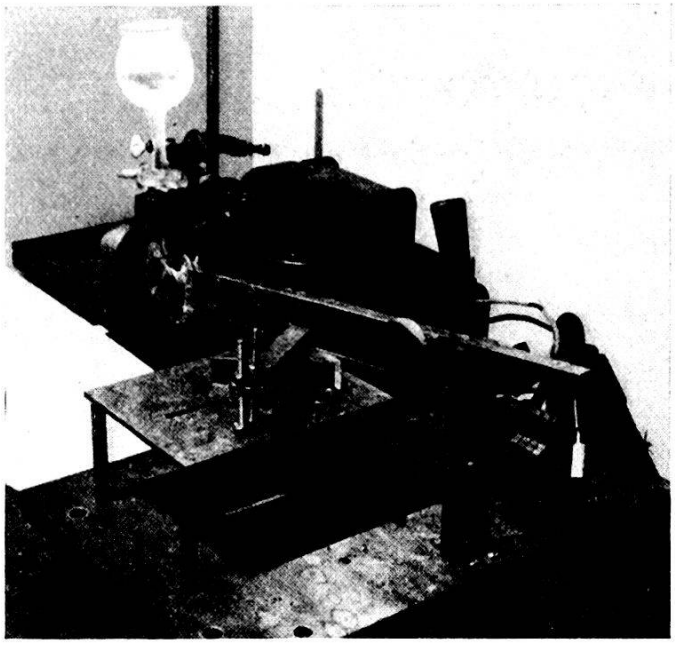


Fig. 5.

D. K. der Zwischenschicht, d die Dicke des Kristalles, ε seine D. K., so gilt für die Feldstärke $\mathfrak{E}$ im Innern des Kristalles:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \frac{1}{1 + 2\frac{\delta}{d} \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}},$$

wo $\mathfrak{E}_0$ die Feldstärke für $\delta = 0$ bedeutet. Setzt man also:

$$\varepsilon = 10^3; \quad \varepsilon' = 6; \quad d = 0{,}2 \text{ cm},$$

so darf, damit die Feldstärke auf 10% richtig ist, höchstens:

$$\delta = 1 \ \mu \text{ sein.}$$

Um dies zu erreichen und, um durch Absorption möglichst wenig Strahlung zu verlieren, wurden die Elektroden aus Aluminiumfolie von nur 3 μ Dicke geschnitten und mit stark verdünnter Lösung von Kanadabalsam in Xylol aufgeklebt und fest aufgedrückt. Aus den weiter unten geschilderten Resultaten der Mes-

sungen, besonders über die Sättigungsspannung ergibt sich, dass die Elektroden den verlangten Bedingungen genügten.

Die Orientierung der Plattenoberfläche wurde für jede Platte kontrolliert und nur solche zur Messung verwendet, deren Oberfläche in zwei Richtungen nicht mehr als $\pm 2^0$ von der Netzebene [1, 1, 1] abwichen. Diese Kontrolle geschah auf dem Röntgenspektrographen folgendermassen: Mit Hilfe des bekannten Glanzwinkels wurde die reflektierende Spaltfläche einer Kalkspatplatte aus der Reflexionslage in die zum primären Strahl parallele Lage gebracht. Ein Fernrohr war so eingestellt, dass das an der Spaltfläche des Kalkspates reflektierte Bild einer festen Glühlampe auf das Fadenkreuz des Fernrohres fiel. Auf die Seignettesalzplatte wurde ein Deckglas gekittet, die Platte auf bekannte Weise im Zweikreisgoniometer justiert und die reflektierende Oberfläche, mit Hilfe des Fernrohres, auf dem Spektrographen parallel zum primären Röntgenstrahl gestellt. Dann wurde das Deckglas entfernt und die Platte um einen bestimmten Winkel gedreht, bis sie in die (2, 2, 2) reflektierende Lage kam. Aus der Differenz zwischen diesem Winkel und dem oben berechneten Glanzwinkel ergab sich die Abweichung von Oberfläche und Netzebene in der Richtung senkrecht zur Spektrographenachse. Diese Messung wurde jeweilen in vier verschiedenen Lagen der Platte ausgeführt, so dass jedesmal eine Plattenkante parallel der Spektrographenachse stand.

Da das Seignettesalz, wie oben dargelegt wurde, nicht zentrosymmetrisch ist, so muss durch das elektrische Feld nicht nur eine Basisänderung des Gitters eintreten, sondern auch eine Deformation der Elementarzelle. Da Kristall und Jonisationskammer bei der Messung feststehen, ergäbe sich, infolge der Lageänderung der Interferenzen, ebenfalls eine Intensitätsänderung, die die Messung der reinen Intensitätsänderung infolge Basisdeformation fälschen würde. Dieser Einfluss lässt sich leicht berechnen. Sind: d_{14}, d_{25}, d_{36} die piezoelektrischen Moduln und Y_z, Z_x, X_y die Winkeländerungen der Elementarzelle, E_1, E_2, E_3 die Komponenten des Feldes nach den kristallographischen Achsen, so ist nach Voigt[3]):

$$Y_z = d_{14}\, E_1; \quad Z_x = d_{25}\, E_2; \quad X_y = d_{36}\, E_3.$$

Die quadratische Form für die Lage der Interferenzen h_1, h_2, h_3 lautet:

$$Q = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta/_2 = h_1{}^2\, \mathfrak{A}^2 + h_2{}^2\, \mathfrak{B}^2 + h_3{}^2 \cdot \mathfrak{C}^2 + 2\, h_1 h_2\, \mathfrak{A}\mathfrak{B}$$
$$+ 2\, h_2\, h_3\, \mathfrak{B}\mathfrak{C} + 2\, h_3 h_1\, \mathfrak{C}\mathfrak{A},$$

wo $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ die reziproken Gittervektoren sind. Damit ergibt sich für die Änderung des Glanzwinkels $\vartheta/_2$ bei Vernachlässigung der Grösse zweiter Ordnung und gleichbleibender Lage von a:

$$\Delta\,\vartheta = \frac{\lambda^2}{\sin\vartheta}\left(\frac{X_y\,h_1\,h_2}{a\cdot b} - \frac{Z_x\,h_3\,h_1}{a\cdot c} - \frac{Y_z\,h_2\,h_3}{b\cdot c}\right).$$

Bei unseren Versuchen war das Feld senkrecht [1, 1, 1]; beobachtet wurde die Reflexion (2, 2, 2). Aus dem Achsenverhältnis ergeben sich die Winkel von $\mathfrak{E}$ gegen die kristallographischen Achsen:

$$\cos\alpha = 0{,}431;\quad \cos\beta = 0{,}359;\quad \cos\gamma = 0{,}830.$$

Die maximal verwendete Feldstärke betrug: $\mathfrak{E}_{\max} = 900$ V/cm $= 3$ abs. elektrostat. Einheiten. Die Werte der piezoelektrischen Moduln sind nach Frau Schulwas Sorokin[15]), deren Wert für d_{14} etwa zehnmal grösser ist als der von Pockels: $d_{14} = +\,2{,}6\cdot 10^{-4}$, die übrigen Werte nach Pockels: $d_{25} = -\,165\cdot 10^{-8}$; $d_{36} = +\,35{,}4\cdot 10^{-8}$ elektrostat. Einheiten bei $+\,20^0$ C. Mit den angegebenen Werten der Elementarkanten ergibt sich somit maximal für $\Delta\,\vartheta$

$$\Delta\,\vartheta = 6{,}8'';$$

da die Divergenz des einfallenden Strahles und die Öffnung der Jonisationskammer gross gegen diesen Wert sind, so kann diese Linienverschiebung die eigentliche Intensitätsänderung nicht beeinflussen. Tatsächlich konnte auch durch Drehen des Kristalles und der Jonisationskammer nach Einschaltung des Feldes der ursprüngliche Wert der Intensität nicht mehr hergestellt werden. Der Kristall befand sich also auch nach Einschalten des Feldes immer noch in maximaler Reflexionslage.

IV. Gang der Messungen.

Vor jeder Messung wurde die Verstärkeranordnung einige Stunden lang, ebenso die Röntgenröhre, während einer Stunde in Betrieb gesetzt. Nur unter dieser Voraussetzung arbeitete die Apparatur sauber und störungsfrei. Die Kristalle wurden auf dem Goniometerkopf, der vom Spektrographen auf ein Zweikreisgoniometer geschraubt werden kann, justiert. Dabei wurden sie so eingestellt, dass diejenige Kante der Platte, die senkrecht zur Richtung {1, 1, 0} steht, im Spektrographen parallel der Drehachse stand. Die Identitätsperioden des Seignettesalzes sind, wie sich aus den oben aufgeführten Zahlen ergibt, ziemlich gross.

Da die Divergenz des Strahlenbündels in der Ebene der Spektrometerachse gross ist, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass ausser der Reflexion (2, 2, 2) auch andere Reflexionen benachbarter Schichtlinien in die Jonisationskammer fallen und damit die Messresultate fälschen. Photographische Aufnahmen ergaben, dass nur dann solche störende Reflexe nicht auftreten, wenn die Drehachse senkrecht {1, 1, 0} steht.

Nach Einstellung des Kristalles auf Reflexlage wurde, mit Hilfe von S_1 und C, die Kompensation sorgfältig eingestellt und der Kristall auf die gewünschte Temperatur gebracht. Das Temperaturgleichgewicht wurde in ca. 30 Minuten erreicht.

Zur Messung der Intensitätsänderung durch das elektrische Feld wurde gewöhnlich, bei 6 bis 7 verschiedenen Temperaturen zwischen 15° und 25° C, je eine Registrierung des Galvanometerausschlages bei 12 verschiedenen Feldstärken vorgenommen. Die Dauer einer Registrierung betrug ca. 10 Minuten; während dieser Zeit blieb die Temperatur des Kristalles mindestens auf 0,1° konstant. Die Länge eines Registrierstreifens beträgt 45 cm.

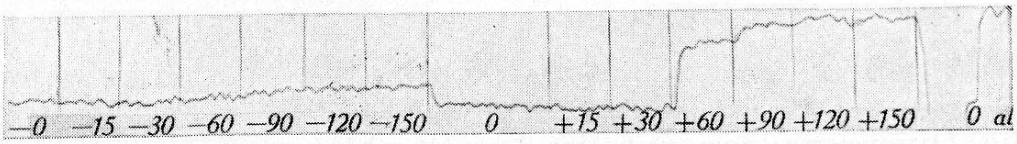


Fig. 6.

Bei jeder Feldstärkenänderung wurde ein kurzes Signal auf der Registrierung markiert. Zunächst wurde während einer Minute der Galvanometerausschlag ohne Feld am Kristall registriert, hierauf das Feld in einer Richtung sukzessive, in Intervallen von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute, bis zur Sättigung der Intensitätsänderung gesteigert. Dann wurde das Feld abgeschaltet, die Belegungen des Kristalles kurzgeschlossen und wieder eine Minute lang registriert, sodann mit 6 verschiedenen Feldstärken in umgekehrter Feldrichtung gemessen. Nach Abschalten des Feldes und Kurzschliessen der Belege wurde bis zum Ende des Registrierstreifens weiter registriert, und während dieser Zeit eine Aluminiumfolie in den Strahlengang der Kammer 2 gebracht, die, wie eine sorgfältige Eichung ergab, 7,91% der CuK_α-Strahlung absorbiert. Da der Galvanometerausschlag proportional der Intensitätsänderung ist, so kann daraus für jede Feldstärke die prozentuale Intensitätsänderung ermittelt werden. Fig. 6 zeigt eine solche Registrierkurve in stark verkleinertem Masstabe. Die Zahlen unter den einzelnen Feldern bedeuten die Spannungen in Volt, die an den Kristall angelegt wurden. Da der Gang der Apparatur sehr genau linear

ist, so erhält man durch Verbindung der Registrierungen bei $\mathfrak{E} = 0$ den Verlauf des Galvanometerausschlages bei ungestörtem Kristall. Eine eventuelle Remanenz nach Abschalten des Feldes müsste sich darin äussern, dass die drei geraden Stücke nicht auf einer Geraden liegen.

Die Messung der Intensitätsänderung durch Wechselfelder erfolgte auf die gleiche Weise. Nur bei Feldern mit der Frequenz $\nu = 50\ \mathrm{sec}^{-1}$ ist zu beachten, dass man nicht den Mittelwert der Intensitätsänderung misst, weil die zur Erzeugung der Röntgenstrahlen benützte, intermittierende Spannung phasengleich mit der an den Kristall angelegten Spannung ist. Es sei:

$$\Delta J = J \cdot f(\mathfrak{E})$$

die durch ein Gleichfeld $\mathfrak{E}$ erzeugte Intensitätsänderung bei der Intensität J des ungestörten Gitters. Ferner ist nach den in Kapitel II zitierten Ansätzen:

$$J = a(V - V_k)^2.$$

Nun ist die Phasenverschiebung zwischen V und $\mathfrak{E}$, je nach der Polung der Klemmen am Kristall, 0 oder π, und somit

$$\mathfrak{E} = \pm \mathfrak{E}_0 \sin \omega t$$
$$V = \quad V_0 \sin \omega t.$$

Hieraus ergibt sich für den zeitlichen Mittelwert von $\Delta J/J$, da wiederum $\frac{V_k}{V_0} \ll 1$ ist:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\int\limits_{V_k/V_0}^{\pi/2} (V_0 \sin x - V_k)^2 \cdot f(\mathfrak{E}_0 \sin x)\, d x}{\int\limits_{V_k/V_0}^{\pi/2} (V_0 \sin x - V_k)^2\, d x}.$$

Diese Integrale wurden mit Hilfe der vorher bestimmten Gleichfeldkurve planimetrisch ausgewertet und die so erhaltenen $\Delta J/J$ Werte mit den gemessenen verglichen.

Bei der Messung mit grösseren Frequenzen kann natürlich nur noch der Mittelwert von $\Delta J/J$ über die volle Periode von $\mathfrak{E}$ gemessen werden. Sein Wert ist für grosse Frequenzen unmittelbar aus der Registrierung abzulesen.

Zur Bestimmung der Halbwertszeit des Rückganges der Deformation des Gitters nach Abschalten des Feldes wurden Registrierungen aufgenommen, nachdem der Kristall verschieden

lang einem gleich starken Gleichfeld ausgesetzt war und hierauf die Belegungen kurzgeschlossen wurden. Die aus der Registrierung ermittelte Halbwertszeit ist nicht genau, weil die Apparatur selbst eine Halbwertszeit der Einstellung besitzt. Dieser Umstand fällt nur dann nicht in Betracht, wenn diese Zeit klein gegen die Halbwertszeit des Kristalles ist.

Die Intensität der reflektierten Strahlung ohne elektrisches Feld am Kristall wurde als Funktion der Temperatur gemessen. Hierzu wurde die Strahlung registriert und gleichzeitig die Temperatur innert zwanzig Minuten um etwa 10^0 erhöht. Bei bestimmten Temperaturen wurden Signale auf der Registrierung markiert. Nach der Erwärmung wurde der Kristall wieder abgekühlt. Die Verbindungslinie der Galvanometerstellung bei gleicher Temperatur ergab wiederum den Gang der Apparatur.

V. Ergebnisse.

Als Vorversuche wurden zunächst Laueaufnahmen des Seignettesalzes mit und ohne angelegtem elektrischem Feld photographisch aufgenommen. Der Unterschied in den beiden

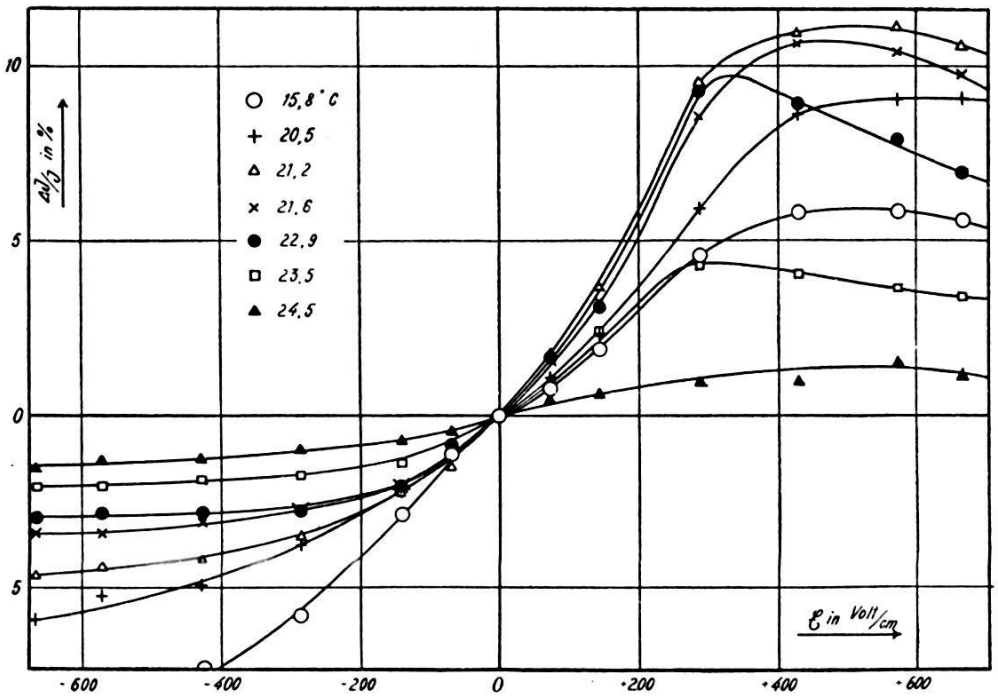


Fig. 7.

Aufnahmen, in Bezug auf die Lage der Laueflecken oder starke Intensitätsänderungen derselben, war kaum merkbar. Damit war erwiesen, dass das elektrische Feld keine merkliche Deformation der Elementarzelle bewirkt, wie dies im III. Teil bereits abgeleitet wurde. Ebenso blieben die Vorversuche mit der defini-

tiven Apparatur völlig negativ. Der Grund lag darin, dass die elektrischen Felder von einigen 1000 V/cm viel zu hoch waren. Wahrscheinlich tritt bei solchen Feldern, die nur wenig unter der Durchbruchspannung (10^4 V/cm) liegen, bereits eine weitgehende Zerstörung des Gitters ein. Erst die Anwendung kleinerer Felder ergab beträchtliche, exakt messbare Intensitätsänderungen. Dabei zeigte sich, dass die Reflexionen der Netzebene [1, 0, 0] keine Intensitätsänderungen erfahren. Die Ebenen [0, 1, 0] und [0, 0, 1] konnten nicht untersucht werden, weil, in der Richtung senkrecht zu diesen Ebenen, die D. K. nicht besonders gross ist. Die definitiven Ergebnisse beziehen sich alle auf die Reflexion (222).

Tabelle 1.

t °C / $\mathfrak{E}$ Volt/cm	$\Delta J/J$						
	15,8	20,5	21,2	21,6	22,9	23,5	24,5
− 71	− 1,1	− 0,9	− 1,5	− 1,1	− 0,8	− 1,0	− 0,4
− 143	− 2,8	− 2,1	− 2,2	− 2,0	− 2,0	− 1,3	− 0,7
− 286	− 5,8	− 3,7	− 3,5	− 2,7	− 2,8	− 1,7	− 0,9
− 428	− 7,4	− 5,0	− 4,1	− 3,0	− 2,8	− 1,8	− 1,3
− 572	− 8,6	− 5,2	− 4,4	− 3,4	− 2,8	− 2,0	− 1,2
− 666	− 9,9	− 5,9	− 4,6	− 3,3	− 2,9	− 2,0	− 1,5
+ 71	+ 0,8	+ 1,1	+ 1,8	+ 1,6	+ 1,7	+ 0,5	+ 0,4
+ 143	+ 1,9	+ 2,3	+ 4,6	+ 3,3	+ 3,1	+ 2,4	+ 0,6
+ 286	+ 4,6	+ 6,0	+ 9,5	+ 8,6	+ 9,3	+ 4,3	+ 1,0
+ 428	+ 5,8	+ 8,6	+ 11,0	+ 10,7	+ 9,0	+ 4,1	+ 1,0
+ 572	+ 5,8	+ 9,1	+ 11,1	+ 10,4	+ 7,9	+ 3,6	+ 1,5
+ 666	+ 5,6	+ 9,1	+ 10,6	+ 9,8	+ 7,0	+ 3,4	+ 1,2

In Fig. 7 ist die prozentuale Intensitätsänderung $\Delta J/J$ als Funktion der Gleichstromfeldstärke $\mathfrak{E}$ senkrecht zu [1, 1, 1] aufgetragen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Dabei wurde eine Feldrichtung willkürlich als positiv angenommen. Die einzelnen Kurven von Fig. 1 wurden bei verschiedenen Temperaturen erhalten. Zunächst fällt die grosse Intensitätsänderung von einigen Prozenten bei kleinen Feldstärken von weniger als 1000 V/cm auf. Zum Vergleich sei erwähnt, dass bei KCl, bei 600 V/cm parallel der Achse, die Reflexion (10, 0, 0) nur um $3{,}6 \cdot 10^{-7}$% geändert wurde. Ferner zeigt die Figur, dass die $\Delta J/J$ Werte für entgegengesetzt gleiche Felder nicht gleich sind. Hieraus darf zwar zunächst nicht geschlossen werden, dass die Basisdeformation für die beiden Feldrichtungen verschieden ist, denn es ist wohl möglich, dass, infolge der komplizierten Struktur, der Strukturfaktor, in Abhängigkeit

der Basiskoordinaten, unsymmetrisch in Bezug auf die Koordinaten des unverzerrten Gitters ist. Die Messungen von VALASEK[7]) und von OPLATKA[37]) haben aber, wie in der Einleitung erwähnt wurde, für die Polarisation ebenfalls Asymmetrie festgestellt. Das bei + 400 V/cm auftretende Maximum der $\Delta J/J$ Kurven will nicht besagen, dass oberhalb dieser Feldstärke die Deformation wieder kleiner wird, denn der Strukturfaktor ist ja immer eine Summe periodischer Funktionen der Basiskoordinaten.

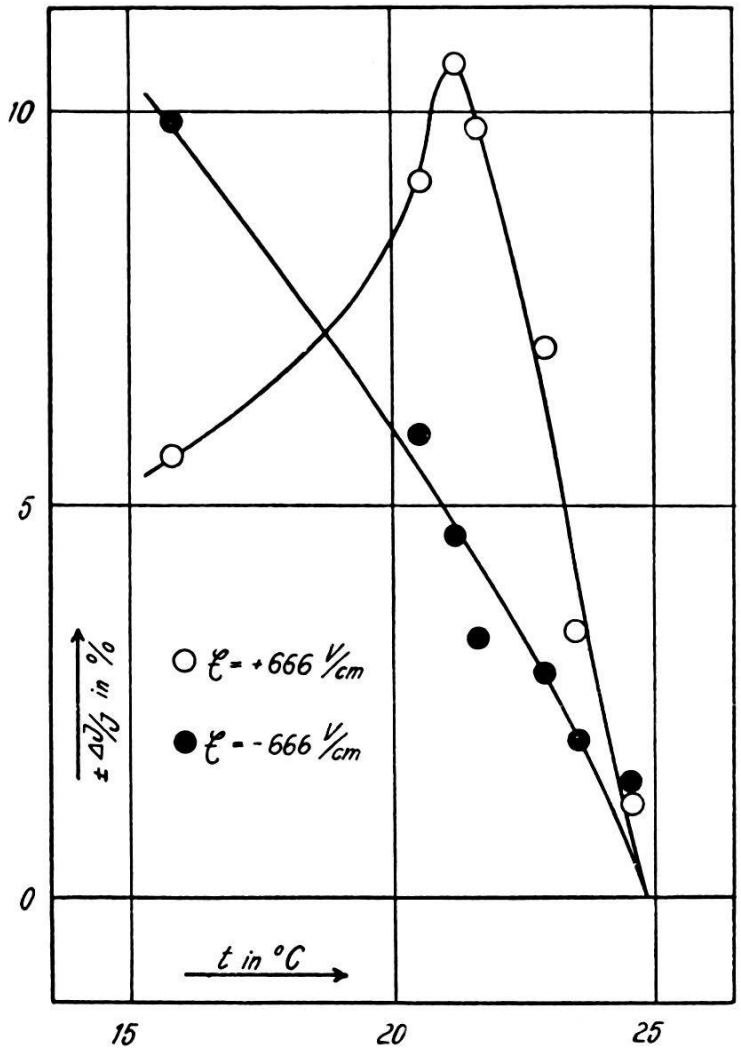


Fig. 8.

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta J/J$ ist in Fig. 8 für die Gleichstrom-Feldstärken — 666 V/cm und + 666 V/cm dargestellt. Übereinstimmend zeigen beide Kurven, analog der Abnahme der Polarisation, eine Abnahme von $\Delta J/J$ bei Annäherung der Temperatur an den Curiepunkt. Während aber $\Delta J/J$ für — 666 V/cm monoton mit der Temperatur abfällt, zeigt die Kurve bei + 666 V/cm bei 21,2° ein ausgesprochenes Maximum. Die Bedeutung dieses Maximums ist unklar, möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit dem von Frau SCHULWAS-SOROKIN[16]) fest-

gestellten Maximum der Polarisation. Allerdings tritt dieses letztere bei 22,5° auf, während das Maximum von $\Delta J/J$ immer zwischen 21,2° und 21,6° gefunden wurde.

Versuche an verschiedenen Kristallplatten ergaben für die Abhängigkeit von $\Delta J/J$ von der Feldstärke zunächst die verschiedensten Resultate. Auffallend war dabei, dass Kristallplatten, die längere Zeit in trockener Luft aufbewahrt worden waren, durchwegs Kurven von der in Fig. 7 gezeigten Form und ebenso die in Fig. 8 dargestellte Abhängigkeit von $\Delta J/J$ von der Temperatur ergaben. Frischgeschnittene Platten dagegen zeigten immer Kurvenformen wie in Fig. 10. Dazwischen wurden alle

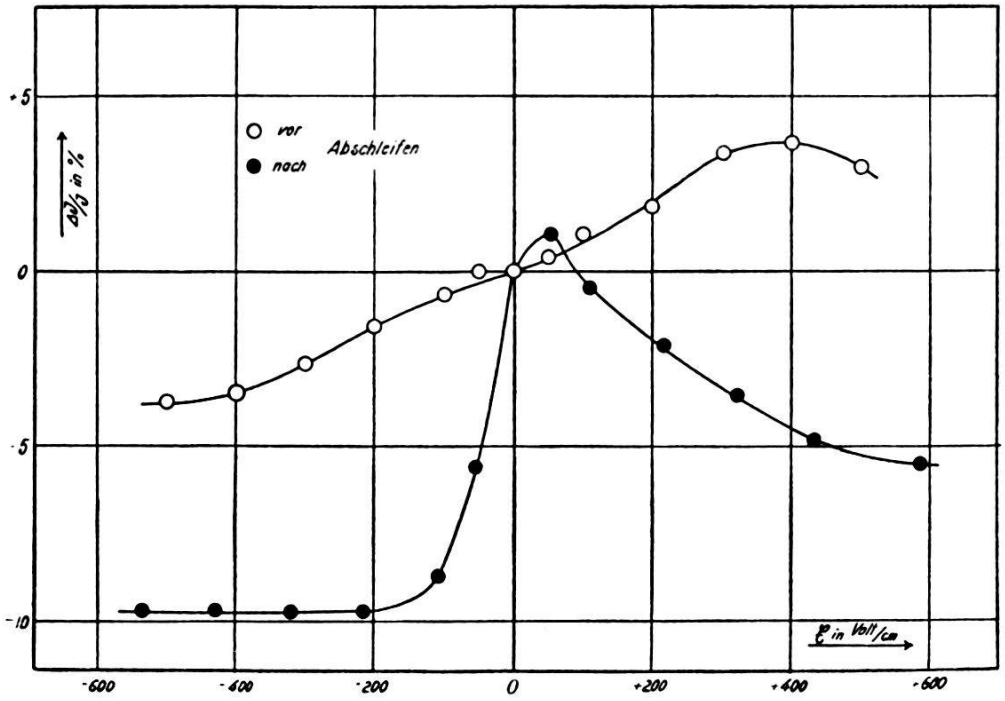


Fig. 9.

möglichen Übergänge gefunden. Offenbar äussert sich hier der wechselnde Kristallwassergehalt der Kristalle. Entsprechend hatte schon VALASEK[8]) einen Einfluss der Feuchtigkeit auf die D. K. nachgewiesen. Um diese Möglichkeit direkt zu prüfen, wurde bei einer bestimmten Temperatur an einer „trockenen" Kristallplatte die Abhängigkeit von $\Delta J/J$ vom Feld bestimmt, hierauf die Oberfläche auf der feuchten Mattscheibe abgeschliffen und bei der gleichen Temperatur wieder gemessen. Das Resultat der zwei Messungen ist in Tabelle 2 und Fig. 9 zusammengestellt. Die beiden Kurven zeigen, dass die Verschiedenheit der Resultate bei verschiedenen Kristallen nur von einer Differenz im Wassergehalt herrührt und nicht etwa davon, dass andere Reflexionen ausser (2, 2, 2) mitgemessen wurden.

Um zu reproduzierbaren Resultaten zu gelangen, wurden die Kristallplatten vor der Messung drei Tage unter vermindertem

Tabelle 2.

$\mathfrak{E}$ Volt/cm	$\Delta J/J$ $t = 20{,}5^0$		$\mathfrak{E}$ Volt/cm
	trocken	feucht	
− 50	0,0	− 5,6	− 54
− 100	− 0,6	− 8,7	− 107
− 200	− 1,5	− 9,7	− 214
− 300	− 2,7	− 9,7	− 321
− 400	− 3,5	− 9,7	− 428
− 500	− 3,7	− 9,7	− 535
+ 50	+ 0,5	+ 1,1	+ 54
+ 100	+ 1,1	− 0,5	+ 107
+ 200	+ 1,9	− 2,1	+ 214
+ 300	+ 3,3	− 3,5	+ 321
+ 400	+ 3,6	− 4,9	+ 428
+ 500	+ 3,0	− 5,5	+ 535

Druck (14 mm Hg) über einer gesättigten Seignettesalzlösung aufbewahrt. Da die Dampfspannung des Kristalles sicher kleiner als die der Lösungen ist, so musste der Kristall das Maximum an

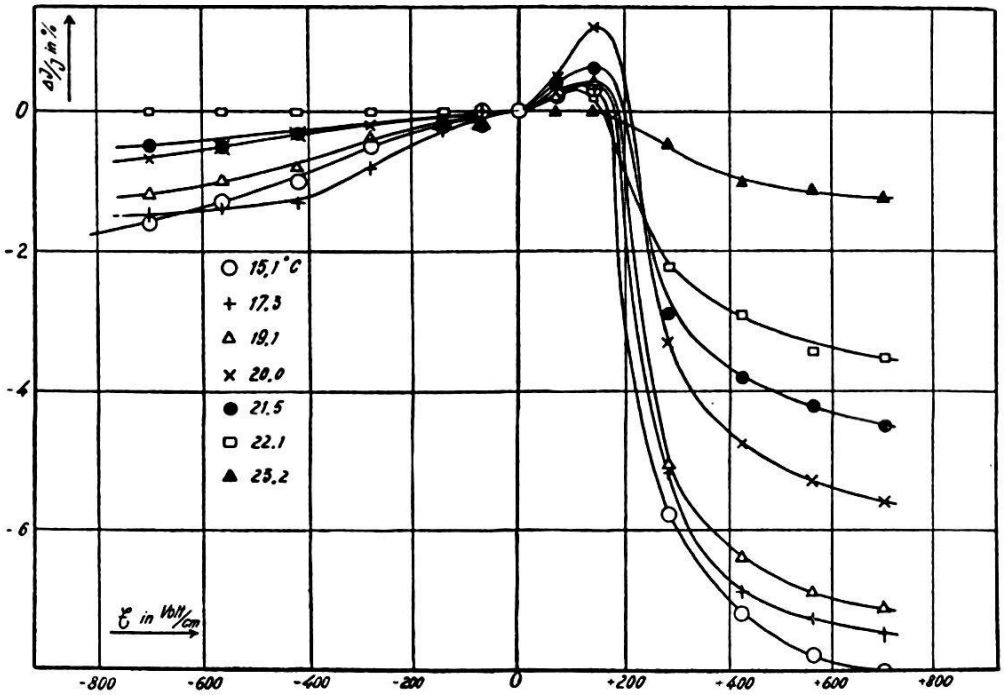


Fig. 10.

Kristallwasser aufnehmen. Die Resultate der Messungen der Abhängigkeit von $\Delta J/J$ von der Gleichstromfeldstärke an diesem Kristall sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die bei ver-

schiedenen Temperaturen erhaltenen Kurven zeigt Fig. 10. Vor allem fällt auf, dass $\Delta J/J$ für grosse + Werte von $\mathfrak{E}$ wieder stark

Tabelle 3.

t °C / $\mathfrak{E}$ Volt/cm	$\Delta J/J$							
	15,1	17,3	19,1	20,0	21,5	22,1	23,2	25,1
− 70	0,0	0,0	− 0,2	− 0,2	− 0,2	0,0		
− 141	− 0,2	− 0,3	− 0,2	− 0,2	− 0,2	0,0		
− 282	− 0,5	− 0,8	− 0,4	− 0,2	−	0,0		
− 422	− 1,0	− 1,3	− 0,8	− 0,3	− 0,3	0,0		
− 563	− 1,3	− 1,4	− 1,0	− 0,5	− 0,5	0,0		
− 704	− 1,6	− 1,5	− 1,2	− 0,7	− 0,5	0,0		
+ 70	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,5	+ 0,4	+ 0,3	0,0	0,0
+ 141	+ 0,3	+ 0,4	+ 0,4	+ 1,2	+ 0,6	+ 0,2	0,0	0,0
+ 282	− 5,8	− 5,2	− 5,1	− 3,3	− 2,9	− 2,2	− 0,5	0,0
+ 422	− 7,2	− 6,9	− 6,4	− 4,8	− 3,8	− 2,9	− 1,0	0,0
+ 563	− 7,8	− 7,3	− 6,9	− 5,3	− 4,2	− 3,4	− 1,1	0,0
+ 704	− 8,0	− 7,5	− 7,1	− 5,6	− 4,5	− 3,5	− 1,2	0,0

negativ wird. Während der Verlauf der Kurven für $\mathfrak{E} < 0$ analog demjenigen der Kurven von Fig. 7 ist, tritt hier das Maximum von $\Delta J/J$ für positive Werte von $\mathfrak{E}$ viel früher auf. Bei „trockenen" Kristallen ist für $\Delta J/J$ bei $\mathfrak{E} > 0$ keine Sättigung festzustellen, dagegen tritt bei „feuchten" Kristallen, wie Fig. 10 zeigt. eine solche auf, und zwar bei ca. 500 V/cm. Rechnen wir als wirksame Komponente für unseren Effekt nur die Komponente der a-Richtung, so ergibt sich als Sättigungswert die Feldstärke:

$$\mathfrak{E} = 500 \cos \alpha = 220 \text{ V/cm},$$

wenn

$$\alpha = \text{Winkel zwischen } [1, 1, 1] \text{ und } [1, 0, 0] = 64^0 30'$$

ist. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Messungen Kobeko's und J. Kurtschatow's[13]) für die Sättigungsfeldstärke. In Fig. 11 ist wiederum die Abhängigkeit der Intensitätsänderung von der Temperatur bei konstanter Feldstärke dargestellt. Dabei wurde für $\Delta J/J$ der Sättigungswert gewählt. Die Verhältnisse liegen hier viel einfacher als bei „trockenen" Kristallen. Für positive wie negative Felder fallen die Sättigungswerte von $\Delta J/J$ monoton gegen den Curiepunkt ab. Die Temperatur des Curiepunktes ist hier etwas kleiner, ca. 24°, als bei „trockenen" Kristallen. Bei allen in der oben beschriebenen Weise vorbehandelten Kristallen konnte der Kurvenverlauf, wie er in Fig. 10 dargestellt ist, erhalten werden. Nur der absolute

Wert von $\Delta J/J$ schwankte von Kristall zu Kristall etwas. Eine Messung der D. K. eines „feuchten" und eines „trockenen" Kristalles, die ich der Freundlichkeit von Herrn Oplatka verdanke, ergab ebenfalls verschiedene Werte. Die in den beiden Richtungen senkrecht zu [1, 1, 1] gemessenen D. K.-Werte sind:

$$\left.\begin{array}{l}\varepsilon = 2660\\ \varepsilon = 2810\end{array}\right\}\text{ für den „trockenen" Kristall}$$

$$\left.\begin{array}{l}\varepsilon = 3510\\ \varepsilon = 2310\end{array}\right\}\text{ für den „feuchten" Kristall}$$

Eine Messung der Intensitätsänderung in Funktion der angelegten

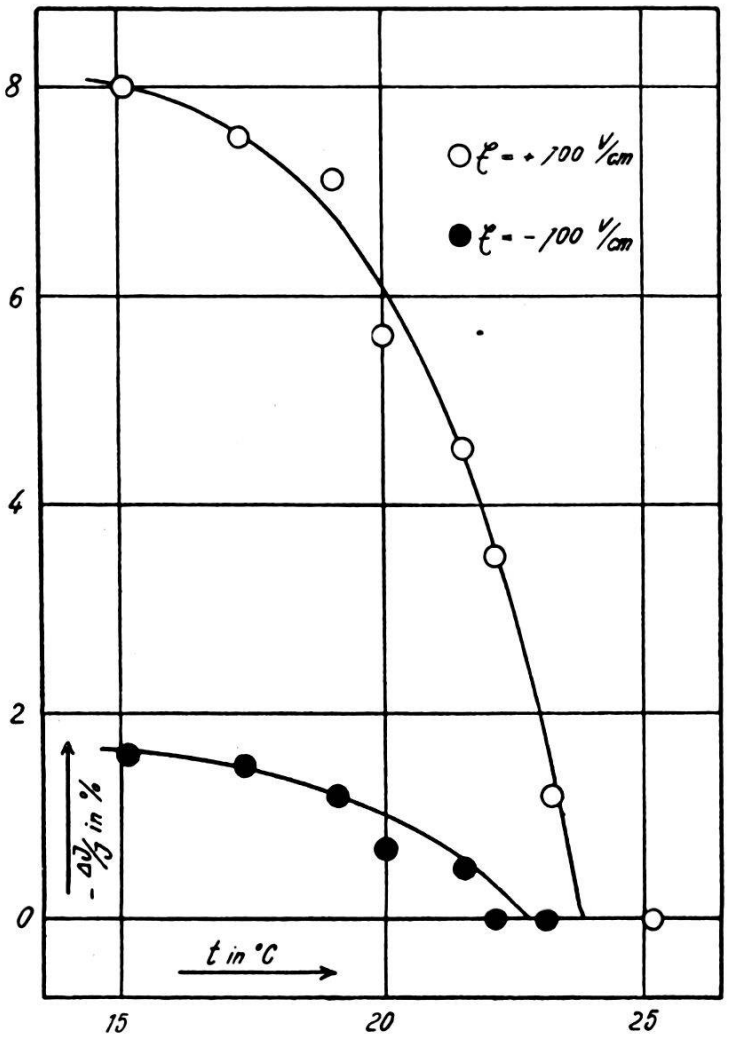


Fig. 11.

Spannung an vier verschiedenen Platten mit den Indices [1, 1, 1], [$\bar{1}$, 1, 1], [1, $\bar{1}$, 1] und [1, 1, $\bar{1}$] ergab für alle drei Orientierungen der Platte übereinstimmende Kurven. Ebenso waren die Resultate für beide Seiten der Platte, bei gleicher Feldrichtung, dieselben.

Was die von Valasek[7]) u. A. gefundene Hysterese betrifft, so tritt sie bei den oben geschilderten Versuchen nicht direkt zu

Tage. Die Registrierungen zeigen, dass die Einstellzeit der Deformation beim Anlegen des Feldes sehr kurz ist. Dagegen tritt der Rückgang der Deformation beim Abschalten des Feldes und

Tabelle 4.

Z in sec. feuchter Kristall			Z in sec. trockener Kristall	
Ladezeit min. / t °C	1	2	Ladezeit min. / t °C	3
15,3	9	12	15,8	65
16,8	9	13	21,2	44
19,2	7	8	21,6	32
21,2	5	5	22,9	11
22,0	4	5	23,5	5
23,5	3	4	24,5	5
24,5	2	2		

Kurzschliessen der Elektroden ausserordentlich langsam ein. Die Intensitätsänderung geht aber immer wieder vollständig zurück.

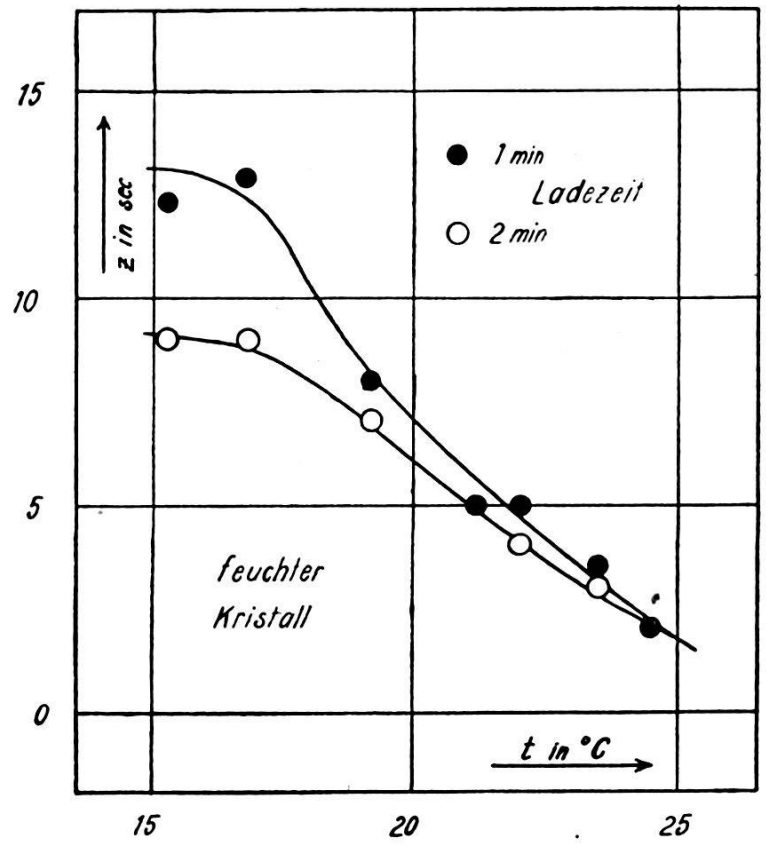


Fig. 12a.

Die Halbwertszeit des Rückganges hängt von der Richtung des vorher angelegten Feldes und von dem Wassergehalt des Kristalles

ab. Ferner ist diese Zeit stark temperaturabhängig und umso grösser, je länger das Feld vorher an den Kristall angelegt wurde. In Tab. 4 sind die Werte der Halbwertszeiten des Deformationsrückganges für verschiedene Temperaturen und für verschieden lange Ladezeiten mit Gleichfeld zusammengestellt. Fig. 12 zeigt die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Temperatur bei verschiedenen Ladezeiten. Die Kurven von Fig. 12a wurden an einem „feuchten" Kristall erhalten, diejenige von 12b an einem „trockenen". Für kleine Werte von z ist, wie in Kap. III erwähnt,

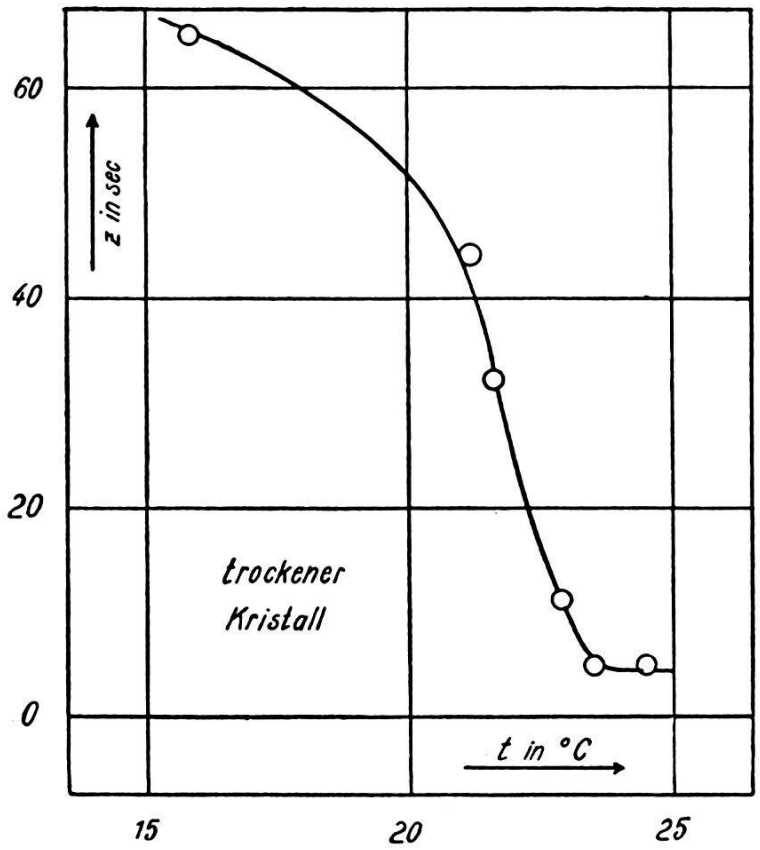


Fig. 12b.

die Halbwertszeit der Apparatur zu berücksichtigen. Deshalb strebt z am Curiepunkt nicht gegen Null, sondern gegen die Halbwertszeit der Apparatur, die etwa 2 Sek. beträgt.

Die Messungen mit Wechselfeldern ergaben bei der Frequenz 50 sec.$^{-1}$ keine wesentliche Veränderung gegenüber denjenigen, die mit Gleichfeldern erhalten wurden. Wie in Kapitel IV dargelegt wurde, ist bei dieser Frequenz die Phasengleichheit von Feld und Röntgenstrahlung zu berücksichtigen. In Tab. 5 sind die mittleren gemessenen Intensitätsänderungen von $\Delta \overline{J/J}$ bei verschiedenen Feldstärken zusammengestellt, und zwar sind in der einen Kolonne die gemessenen Werte, in der anderen die aus der Gleichfeldkurve, nach der in Kapitel IV entwickelten

Methode berechneten Werte eingetragen. Die negativen und positiven Werte von $\mathfrak{E}_0$ bedeuten, dass die Phasenverschiebung

Tabelle 5.

gemessen bei 50 Per		aus Gleichfeldkurve berechnet	
$\mathfrak{E}_0$ Volt/cm	$\Delta J/J$	$\mathfrak{E}_0$ Volt/cm	$\Delta J/J$
− 294	−0,7	− 200	−1,1
− 588	−1,6	− 400	−2,5
— 882	−3,6	− 600	−4,4
−1176	−4,9	− 800	−5,9
+ 294	+0,7	−1000	−6,7
+ 588	+2,8	+ 200	+0,9
+ 882	+4,3	+ 400	+1,7
+1176	+5,0	+ 600	+2,3
		+ 800	+2,8
		+1000	+2,9

zwischen Feld- und Röntgenstrahlung 0 bzw. π war. Die beiden Kurven für die berechnete und die gemessene Intensitätsänderung zeigt Fig. 13. Die Kurven sind zwar verschieden, jedoch lassen

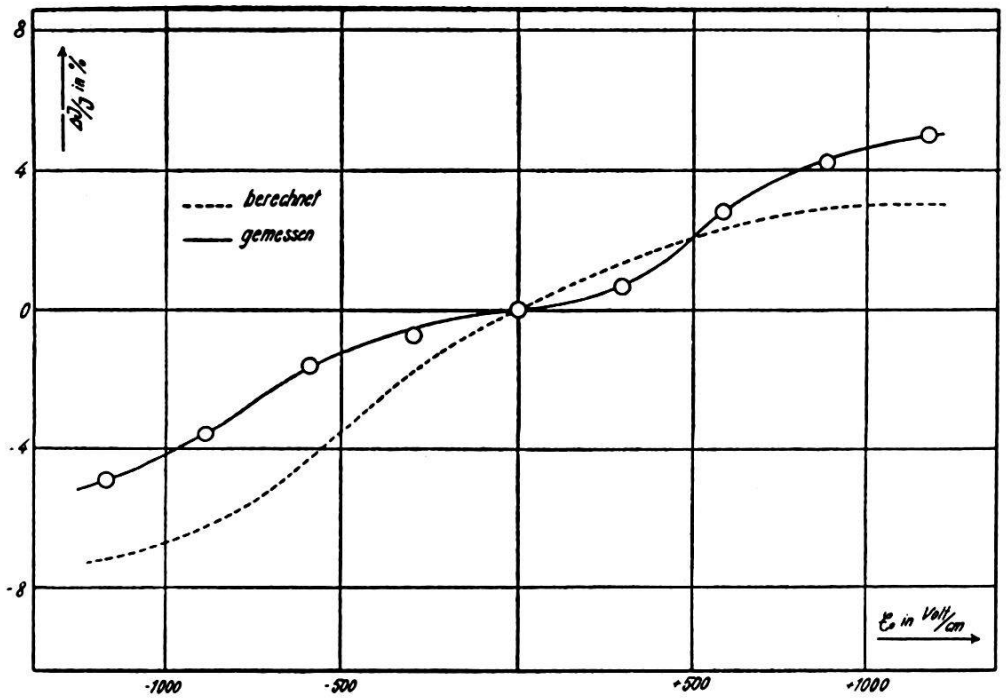


Fig. 13.

sie sich in Bezug auf die Sättigungswerte leicht durch eine parallele Verschiebung weitgehend zur Deckung bringen. Daraus folgt, dass bei der Frequenz 50 sec.$^{-1}$ noch keine Dispersion auftritt,

dass aber das Wechselfeld die Asymmetrie der Kurve, in Bezug auf den Nullpunkt, weitgehend aufgehoben hat. Durch das Wechselfeld scheint daher das, durch mechanische Spannungen bedingte, natürliche Moment des Kristalles zerstört worden zu sein.

Die Messungen mit höheren Frequenzen ergaben ein völlig negatives Resultat. Von FRAYNE[38]) und ERRERA[39]) wurden bei höheren Frequenzen Stellen anomaler Dispersion der D. K. nachgewiesen. BUSCH[40]) hat gezeigt, dass diese Stellen anomaler Dispersion piezoelektrische Resonanzstellen sind. Um dies zu prüfen, legten wir bei unseren Versuchen ein Wechselfeld mit Resonanzfrequenz ($\nu = 1{,}6 \cdot 10^5$ sec.$^{-1}$) von 1100 V/cm an den

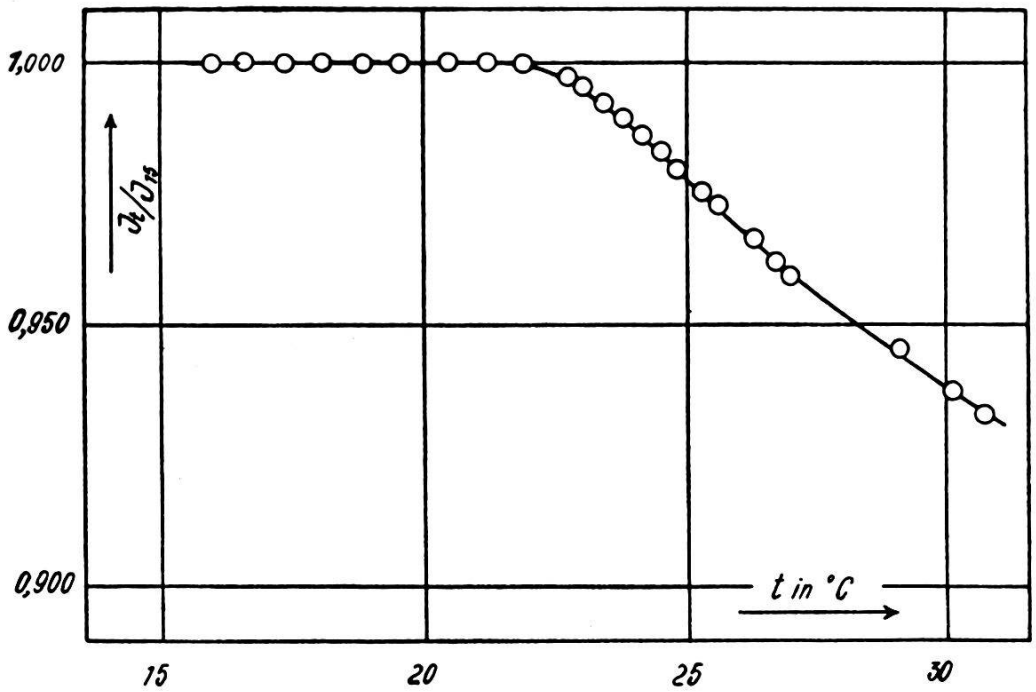


Fig. 14.

Kristall. Eine Intensitätsänderung der Röntgenreflexion konnte nicht beobachtet werden. Bei sämtlichen Kristallen mit Gleichfeldkurven nach Fig. 7 und Fig. 10 war das Resultat negativ. Da die Gleichfeldkurven der „feuchten" Kristalle sowohl für positive als negative Feldstärken negative $\Delta J/J$ Werte haben, so müsste bei diesen Kristallen eine mittlere Intensitätsänderung zu beobachten sein, wenn bei den verwendeten Frequenzen überhaupt noch eine nennenswerte Basisdeformation auftritt. Das war nicht der Fall. Bei so hohen Frequenzen vermögen also die Dipole dem Felde nicht mehr zu folgen.

Bei den beschriebenen Messungen hatte es sich gezeigt, dass ohne Gegenwart eines elektrischen Feldes am Kristall die von diesem reflektierte Intensität der Röntgenstrahlung zwischen 22 und 25° stark abnimmt. Diese Erscheinung wurde näher ver-

folgt und die relative Intensitätsänderung gegenüber der Intensität der Strahlung bei 15° zwischen 15 und 30° gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen Tab. 6 und Fig. 14, wo das Verhältnis $\frac{Jt}{J_{15}}$ der Intensität J_t bei der Temperatur t zu derjenigen bei 15° dargestellt ist. Von 15° bis 22° bleibt die Intensität völlig konstant, dann nimmt sie plötzlich sehr rasch ab. Die Temperatur

Tabelle 6.

t °C	Jt/J_{15}	t °C	Jt/J_{15}
+ 16,0	1,000	+ 23,8	0,989
+ 16,6	00	+ 24,1	86
+ 17,4	00	+ 24,5	83
+ 18,1	00	+ 24,8	79
+ 18,9	00	+ 25,3	75
+ 19,6	00	+ 25,6	73
+ 20,5	00	+ 26,3	66
+ 21,2	00	+ 26,7	62
+ 21,9	00	+ 27,0	59
+ 22,7	0,997	+ 29,1	45
+ 23,0	95	+ 30,1	37
+ 2[illegible],4	92	+ 30,7	33

des Sprungpunktes der Kurve variierte von Kristall zu Kristall im Bereiche von 22,0 bis 23,2°, ebenso wurden kleine Differenzen in der Neigung der Kurve oberhalb 23° beobachtet. Auffallend ist aber immer, die ausserordentlich starke Intensitätsänderung von etwa 1% pro Grad, die weit grösser ist, als die an anderen Substanzen beobachtete Intensitätsabnahme mit der Temperatur, infolge der Wärmebewegung der Gitterpartikel.

Der Fehler $d\left(\frac{\Delta J}{J}\right)$ bei der Messung der $\Delta J/J$ Werte lässt sich leicht abschätzen. Es ergibt sich dabei für den mittleren absoluten Fehler der prozentualen Intensitätsänderung 0,3%.

VI. Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass die hohe elektrische Polarisierbarkeit des Seignettesalzes durch Verschiebung von Ionengruppen aus ihrer Ruhelage durch das elektrische Feld verursacht wird. Das folgt schon daraus, dass die Messung von $\Delta J/J$ bei gleicher Feldrichtung sowohl bei Reflexion der Strahlung an der hinteren wie an der vorderen Fläche des Kristalles dieselben

Resultate ergab, womit Oberflächen- oder Raumladungseffekte sicher ausgeschlossen sind. Die Temperaturabhängigkeit der durch diese Verschiebungen bewirkten Intensitätsänderungen zeigen den gleichen Verlauf wie diejenige der Polarisation. Ebenso verhält es sich mit der Abhängigkeit von $\Delta J/J$ bzw. der Polarisation von der Feldstärke. Damit stehen die Ergebnisse durchaus im Einklang mit dem Verhalten, wie es die Theorie des inneren orientierenden Feldes vorschreibt. Besonders deutlich zeigt Fig. 11 den Abfall der Intensitätsänderung mit der Temperatur, analog dem Curie-Weiss'schen Gesetz. Übereinstimmend ergab sich aus allen Messungen für die Temperatur des Curiepunktes:

$$\Theta = 24{,}5^0,$$

während H. Müller[18]) aus dem Verlauf der D. K. oberhalb des Curiepunktes:

$$\Theta = 24{,}9^0$$

angibt. Wie schon Valasek[8]) gefunden hatte, konnte auch bei den röntgenometrischen Messungen der grosse Einfluss der Kristallwassermoleküle auf die dielektrische Polarisation nachgewiesen werden. Der Mechanismus der Polarisation und ebenso die Bestimmung der für sie verantwortlichen Dipole kann allerdings aus den Messungen nicht angegeben werden, solange die Struktur des Seignettesalzes nicht bekannt ist.

Mit den Polarisationsmessungen auf elektrischem Wege scheint zunächst das Fehlen einer Hysterese der Intensitätsänderungen im Widerspruch zu stehen. Die Relaxationszeit des Rückganges der Deformation ist aber, wie Fig. 12 zeigt, schon bei Ladezeiten von wenigen Minuten sehr gross. Da Valasek[7]) die Hysteresekurven durch ballistische Messung der Entladungselektrizitätsmenge erhielt, so wurde von ihm jeweilen nur ein Teil, der auf dem Kondensator sitzenden Elektrizitätsmenge gemessen. Damit erklärt sich die Hysterese durch die lange Relaxationszeit. Im Einklang mit dieser Erklärung steht die Angabe Valasek's[10]), dass die Entladungsmenge bei gleicher Spannung am Kondensator immer kleiner wurde, je länger der Ladungsvorgang dauerte. Die Kurven der Fig. 12 zeigen ja, dass die Relaxationszeit mit der Ladezeit anwächst. Sawyer und Tower[12]) haben mit Wechselfeldern Hysteresekurven erhalten, bei denen die Breite der Hysteresekurven mit fallender Temperatur zunimmt. Das entspricht der in Fig. 12 dargestellten Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Temperatur. Eine direkte Messung dieser Abhängigkeit stammt von Frau Schulwas-Sorokin[41]). Ihre Kurve zeigt voll-

kommen gleichen Verlauf, mit einem steilen Abfall gegen den Curiepunkt, wie die röntgenometrisch gemessenen Kurven der Fig. 12.

Das Fehlen von Intensitätsänderungen und ebenso die starke Abnahme der D. K. bei hohen Frequenzen der Wechselfelder bestätigen die oben diskutierte Auffassung. Nach den Messungen von BUSCH[40]) sind die Stellen anomaler D. K. bei hohen Frequenzen piezoelektrische Resonanzstellen. Die Deformationen der Elementarzelle können zwar an den Resonanzstellen so beträchtlich werden, dass sich, infolge der Aufrauhung der Netzebenen, ebenfalls Intensitätsänderungen der Röntgenreflexionen bemerkbar machen, wie dies an Laueaufnahmen von NISHIKAWA, SAKISATA und SUMOTO[42]) u. A. nachgewiesen worden ist. Bei Bragg'scher Reflexion der Röntgenstrahlen tritt eine Intensitätsänderung aber nicht auf, weil nach FOX und CORK[43]) und BARETT[44]) die reflektierende Oberfläche des Kristalles eine Knotenfläche der Dichte der stehenden, piezoelektrischen Schwingungen darstellt.

Im Einklang mit der Theorie des inneren Feldes steht auch die Abnahme der reflektierten Intensität der Röntgenstrahlung am Curiepunkt, ohne elektrisches Feld am Kristall. Diese Abnahme ist eine Folge der Abnahme des inneren Feldes am Curiepunkt*). Hierdurch wird die quasi-elastische Bindung f der Dipole vermindert. Nach der Debyeschen Theorie nimmt die Intensität der Röntgeninterferenzen mit wachsender Temperatur nach dem Gesetz:

$$J = J_0 e^{-\frac{aT}{f}}$$

ab. Bis zum Curiepunkt muss sich also die Intensität, wegen des grossen Wertes von f, infolge des inneren orientierenden Feldes, wenig ändern. Am Curiepunkt wird f sehr viel kleiner, was eine starke Abnahme der reflektierten Intensität zur Folge hat. Am Curiepunkt muss die Kurve Jt/J_{15} in Funktion der Temperatur t einen steilen Abfall zeigen, um dann bei höheren Temperaturen wieder flacher zu verlaufen. Da bei unseren Messungen die Intensitätsänderung bei kontinuierlich steigender Temperatur gemessen wurde, so ist es möglich, dass die Temperatur der reflektierenden Oberfläche immer etwas unter derjenigen, am Rande der Platte mit dem Thermoelement gemessenen Temperatur blieb. Deshalb nimmt in der Kurve die Intensität auch weit über dem Curiepunkt noch ab. Es ist beabsichtigt, die Apparatur so abzu-

*) Für den Hinweis auf diese Erklärung bin ich Herrn Dr. A. RUSTERHOLZ zu Dank verpflichtet.

ändern, dass eine Messung des Verhältnisses der reflektierten zur eingestrahlten Intensität, bei stufenweiser Änderung der Temperatur möglich wird.

Die Frage, welches die Dipole sind, die beim Seignettesalz die hohe D. K. erzeugen und wie sie in den einzelnen Bereichen orientiert sind, bleibt offen. H. MÜLLER[18]) hat den Lorentzfaktor für das innere Feld berechnet, unter der Annahme, dass dieses von den Dipolen des Kristallwassers herrühre und die Wassermoleküle frei drehbar seien. Er findet diesen Wert übereinstimmend mit dem aus der D. K. oberhalb des Curiepunktes berechneten Wert. Die röntgenometrischen Messungen haben gezeigt, dass der Einfluss des Kristallwassers merkbar ist. An der hohen Polarisation müssen noch andere Dipole beteiligt sein, da ja eine Drehung der Wassermoleküle allein auf die Röntgeninterferenzen keinen Einfluss haben kann. Es ist zu hoffen, dass es gelingt, trotz der Kompliziertheit der Verbindung und der niederen Symmetrie der Kristallklasse, die Struktur zu bestimmen, wodurch diese Fragen beantwortet würden.

Zum Schluss möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Scherrer, auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge bei ihrer Ausführung.

Physik. Institut der E.T.H. Zürich.

Literaturverzeichnis.

1) MÜTTRICH, Pogg. Ann. **121**, 193, 1864.
2) POCKELS, Abh. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen, **39**, 161, 1893.
3) VOIGT, Lehrbuch d. Kristallphys. S. 830.
4) CADY, Reports of the Nat. Res. Counc. March, April 1928.
5) ANDERSON, Reports of the Nat. Res. Counc. May 1918.
6) BOREL, Arch. d. sc. nat. et phys. Genève, **30**, 131, 1893.
7) VALASEK, Phys. Rev. **17**, 475, 1921.
8) VALASEK, Phys. Rev. **19**, 478, 1922.
9) VALASEK, Phys. Rev. **20**, 639, 1922.
10) VALASEK, Phys. Rev. **24**, 560, 1924.
11) VALASEK, Science **65**, 235, 1927.
12) SAWYER und TOWER, Phys. Rev. **35**, 269, 1930.
13) KOBEKO und J. KURTSCHATOW, Zs. f. Phys. **66**, 192, 1930.
14) B. KURTSCHATOW und EREMEJEW, Phys. Zs. d. Sowjetunion, **3**, 321, 1933.
15) SCHULWAS-SOROKIN, Zs. f. Phys. **73**, 700, 1932.
16) SCHULWAS-SOROKIN, Zs. f. Phys. **77**, 541, 1932.
17) KOBEKO und NELIDOW, Phys. Zs. d. Sowjetunion, **1**, 382, 1932.
18) H. MÜLLER, Phys. Rev. **43**, 500, 1933.
19) H. MÜLLER, Phys. Rev. **40**, 1051, 1932.
20) DORFMANN, Le magnétisme, Rapport du congrès de Solvay, Bruxelles, 1930, S. 385.
21) GERLACH, Zs. f. Phys. **38**, 828, 1926.
22) OPLATKA, Helv. Phys. Act. **6**, 198, 1933.
23) JOFFÉ, Physics of Cristals, S. 117.
24) B. KURTSCHATOW und EREMEJEW, Phys. Zs. d. Sowjetunion, **1**, 140, 1932.
25) MAC FARLAN, Phys. Rev. **35**, 1469, 1930.
26) BENNETT, Journ. Franklin Inst. **211**, 481, 1931.
27) EWING, Phys. Rev. **36**, 378, 1930.
28) HENGSTENBERG, Zs. f. Phys. **58**, 345, 1928.
29) BENNETT, Phys. Rev. **36**, 65, 1930.
30) BORN, Encycl. d. math. Wissensch. V. **3**, S. 560.
31) HECKMANN, Zs. f. Krist. **61**, 250, 1925.
32) JÖNNSON, Zs. f. Phys. **36**, 440, 1926.
33) KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. **69**, 548, 1922.
34) KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. **80**, 261, 1926.
35) Int. Crit. Tables, **1**, 158.
36) WARREN u. KRUTTER, Phys. Rev. **43**, 500, 1933.
37) OPLATKA, Phys. Zs. **34**, 296, 1933.
38) FRAYNE, Phys. Rev. **20**, 97, 1922.
39) ERRERA, Phys. Zs. **32**, 369, 1931.
40) BUSCH, Helv. Phys. Act. **6**, 234, 1933.
41) Zitiert in B. und J. KURTSCHATOW, Phys. Zs. d. Sowjetunion, **3**, 328, 1933.
42) NISHIKAWA, SAKISATA und SUMOTO, Phys. Rev. **38**, 1078, 1931.
43) FOX und CORK, Phys. Rev. **38**, 1420, 1931.
44) BARETT, Phys. Rev. **38**, 832, 1931.