Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 26 (1953)

Heft: V

Artikel: Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika. I, Kaliumphosphat KH2PO4

Autor: Jaccard, C. / Känzig, W. / Peter, M.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112427

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: 04.08.2025

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

Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika I, Kaliumphosphat KH_2PO_4

von **C. Jaccard, W. Känzig***) und **M. Peter,**
Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

Summary: An isolated and non conducting ferroelectric crystal of about spherical shape cannot polarize spontaneously, if it is forced to form one single domain. The energy of the surface charges would be larger than the polarization energy. It is to be expected that wall energy prevents a splitting into domains, if the crystal is very small. Therefore a critical crystal size must exist, below which no spontaneous polarization can occur.

This effect has been investigated with colloidal KH_2PO_4 by means of x-ray diffraction, electron diffraction, dielectric measurements and electron microscopy. The experiments lead to the conclusion, that KH_2PO_4 crystals imbedded in an insulating medium with an effective dielectric constant $\varepsilon \lesssim 5$ undergo no spontaneous polarization, if the diameter of the crystals is less than 1500 Å. Crystals larger than 4000 Å show normal ferroelectric behaviour. The critical diameter decreases with increasing dielectric constant of the imbedding medium, and if the latter is conducting, even the smallest particles which were produced (500 Å) showed normal spontaneous polarization.

Crystals below the critical size have still an unexpected dielectric anomaly at $1{,}0 \pm 0{,}5^0$C below the Curie temperature of the macroscopic crystal, suggesting an antiferroelectric transition[20]). However, the superstructure lines, caracteristic for antiferroelectricity, could not be detected neither with x-ray nor with electron diffraction.

I. Einleitung und Ziel der Untersuchungen.

Die Polarisationsenergie eines kurzgeschlossenen seignetteelektrischen Kristalls lässt sich darstellen in der Form

$$U_P = -\frac{1}{2} \cdot f \cdot P^2 \cdot V \tag{1}$$

(V = Kristallvolumen).

Die Energiekonstanten f liegen bei den bisher untersuchten Seignetteelektrika etwa zwischen 2 und 1/30.

Der *isoliert* aufgestellte und nicht leitende Kristall baut sich beim Vorgang der spontanen Polarisation (beim Abkühlen unter die Curietemperatur) ein elektrisches Feld auf. Dessen Energie beträgt

$$U_e = +\frac{1}{2} \Gamma P^2 \cdot V, \tag{2}$$

*) Jetzt am Physics Department, University of Illinois, Urbana, Ill. U.S.A.

wobei Γ den Depolarisationsfaktor bedeutet [16]). Für einen kugelförmigen Eindomänenkristall im Vakuum wäre z. B. $\Gamma = 4\pi/3$. Die Feldenergie wäre somit in diesem Falle dem Betrage nach grösser als die Polarisationsenergie U_P. Spontane Polarisation könnte also gar nicht eintreten. Sie wird beim isolierten und nicht leitenden Kristall nur dadurch möglich, dass die Feldenergie durch Bildung Weißscher Bezirke vermindert wird. Dabei muss aber zur Bildung der Wände zwischen den Bezirken Energie aufgewendet werden. Die Wandenergie ist eine Flächenenergie. Ihr relativer Beitrag zur totalen Kristallenergie nimmt daher zu mit abnehmendem Kristalldurchmesser. Es ist zu erwarten, dass bei genügend kleinen Kristallen die Wandbildung energetisch ungünstig wird und beim Unterschreiten eines kritischen Durchmessers schliesslich unterbleibt. Dann kann aber auch keine spontane Polarisation mehr erfolgen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Ferromagnetika, wo f von der Grössenordnung 10^4 ist. Die spontane Magnetisierung kann hier niemals durch das depolarisierende Feld verhindert werden[13]).

Da zu erwarten ist, dass die freie Energie des antiseignette-elektrischen Zustandes beim kurzgeschlossenen Kristall nur wenig höher liegt als diejenige seignetteelektrischen Zustandes, ist bei kleinen isolierten Teilchen eine Umwandlung in einen antiseignetteelektrischen Zustand ins Auge zu fassen[20]) [30]) [31]) [32]) [33])[12]). Diese Vermutung wird auch nahegelegt durch die Tatsache, dass sich unter den Isomorphen seignetteelektrischer Kristalle stets Antiseignetteelektrika finden lassen:

$BaTiO_3$ (SE)	$PbZrO_3$ (ASE)[30])
KH_2PO_4 (SE)	$ND_4D_2PO_4$ (ASE)[36])

Ferner ist das dem KH_2PO_4 verwandte $(NH_4)_2H_3JO_6$ antiseignetteelektrisch[11]), sowie möglicherweise Seignettesalz unterhalb des untern Curiepunktes[5]).

In der vorliegenden Arbeit soll experimentell untersucht werden, ob sich kleine isolierte seignetteelektrische Kristalle anders verhalten als der Makrokristall. Besonders gut eignet sich für solche Untersuchungen KH_2PO_4: Die dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Eigenschaften, sowie die Domänenstruktur sind gut untersucht worden am Makrokristall [1]) [2]) [3]) [4]) [6]) [7]) [10]) [18]) [22]) [23]) [28]) [37]). Die Curietemperatur liegt so tief (123° K), dass die Kristalle als vollkommen elektrisch isolierend betrachtet werden dürfen. Durch Substitution von H durch D lässt sich ferner die Curietemperatur von 123° K auf 213° K hinaufschieben, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, den Einfluss der Leitfähigkeit zu studieren.

II. Die Herstellung kleiner KH_2PO_4-Teilchen.

Zur Herstellung kleiner Kristalle stehen grundsätzlich zwei Wege offen: Züchtung kleiner Kristalle oder Zerkleinerung grösserer Kristalle. Beide Methoden wurden versucht.

A. Züchtung kleiner Kristalle.

Zahlreiche Fällungsversuche (Fällen mit organischen Substanzen aus wässeriger KH_2PO_4-Lösung, Fällen mit Benzol aus organischen Lösungsmitteln, Ausfällen unter Schutzkolloiden) führten im besten Falle auf Teilchendurchmesser $D > 20000$ Å. Durch Abschrecken gesättigter KH_2PO_4-Lösungen liessen sich ebenfalls keine kleineren Teilchen gewinnen. Bei diesen Versuchen entstand oft nicht die gewünschte tetragonale Modifikation von KH_2PO_4, sondern eine neue Modifikation niedrigerer Symmetrie*). Die Methode der Kristallisation aus kleinen Flüssigkeitströpfchen (Zerstäubungstrocknung) wurde nicht versucht, da sie mit beträchtlichem experimentellem Aufwand verknüpft ist[29]).

B. Herstellung der kleinen Teilchen durch Mahlen und Trennen.

1. *Die Mühle*

Die Zerkleinerung der Kristalle erfolgte in einer Kugelmühle, die mit Hartmetall ausgekleidet ist, und deren 32 Kugeln ebenfalls aus Hartmetall bestehen. Das Material ist so hart, dass es sich sogar in den feinsten Fraktionen des Mahlgutes nicht störend bemerkbar macht.

2. *Die Suspension*

Eine Trennung des Mahlgutes nach Korngrössen durch Filter oder Zentrifuge ist nur im suspendierten Zustande möglich. Feines KH_2PO_4-Pulver koaguliert aber im allgemeinen, wenn es in einer Flüssigkeit aufgeschüttelt wird. Der Mühlenbeschickung muss deshalb ein Dispersionsmittel zugesetzt werden. Ideale Dispersion des Mahlgutes ist in einer Collodium-Amylacetat-Lösung möglich. Dieses Dispersionsmittel erwies sich den üblichen Emulgatoren (Oleate, Stearate usw.) weit überlegen. Folgende Zusammensetzung der Mühlenbeschickung erwies sich als vorteilhaft: 30 g KH_2PO_4, 2,1 g Collodiumwolle, 140 cm³ Amylacetat. Die Dosierung der Collodiumwolle basiert auf folgender Annahme: Der Durchmesser D der Kristalle betrage 1000 Å, und jedes Teilchen sei von einer Collodiumhaut von 20 Å Dicke umgeben.

*) Ähnliche Feststellungen machte BANTLE[3]) bei der Zucht von KD_2PO_4.

3. *Das Trennverfahren*

Die Zerlegung des Mahlgutes in Fraktionen verschiedener Korngrösse erfolgt durch Zentrifugation. Durch systematische Fraktionierung können Suspensionen und Niederschläge erhalten werden, in welchen die Teilchen eines bestimmten Grösseninterval ls zum mindesten stark angereichert sind.

C. Die Bestimmung der Teilchengrösse.

Die Teilchengrösse wurde mit einem Trüb-Täuber-Elektronenmikroskop bestimmt. Die Herstellung der Präparate war sehr einfach: Eine kleine Menge des flüssigen Kolloides ist auf den Objekt-

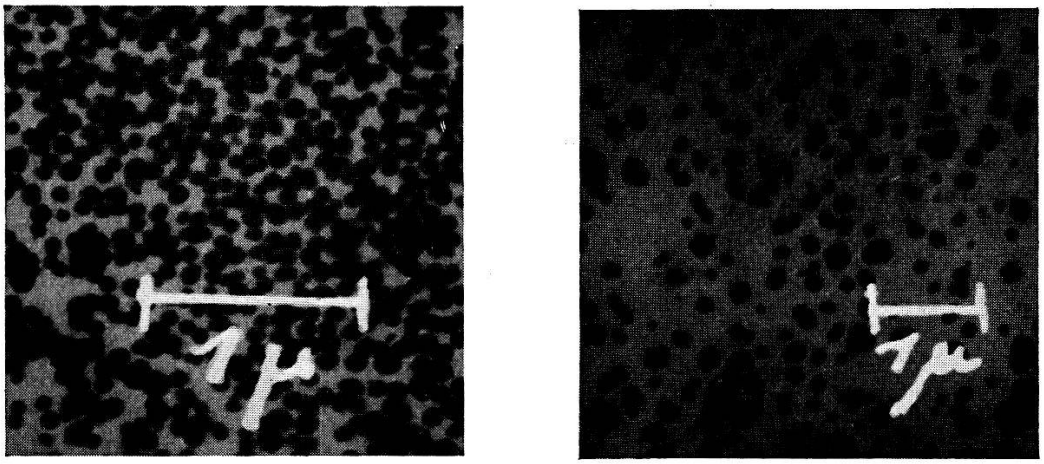


Fig. 1.
Elektronenmikroskopaufnahmen von KH_2PO_4-Kolloiden verschiedener Korngrösse.

träger (Formvarfilm) zu bringen. Fig. 1 zeigt als Beispiel zwei Elektronenmikroskopaufnahmen. Die Statistiken über die Teilchengrössenverteilung in einem Kolloid erstrecken sich jeweils über 300 bis 600 Teilchen.

Für die Röntgen- und dielektrischen Untersuchungen ist aber nicht unmittelbar die Verteilungsfunktion $f(D)$, sondern die Volumanteilfunktion $f(D) \cdot D^3$ massgebend. Figur 2 zeigt die Volumanteilfunktionen einer Serie von Kolloiden, wie sie durch Auszentrifugieren bei stufenweise steigender Tourenzahl ausfallen. Als «mittlere Teilchengrösse» $\overline{D}$ eines Kolloids bezeichnen wir im folgenden den dem Maximum der Funktion $f(D) \cdot D^3$ zugeordneten D-Wert.

D. Der KH_2PO_4-Gehalt der Kolloide.

Zur Beurteilung der dielektrischen Messungen an den Kolloiden muss der Volumanteil an KH_2PO_4 bekannt sein.

Der Gehalt an Amylacetat wird aus dem Gewichtsverlust durch Trocknen im Hochvakuum bestimmt. Den Collodiumgehalt erhält man aus dem Gewichtsverlust durch Verglühen des getrockneten

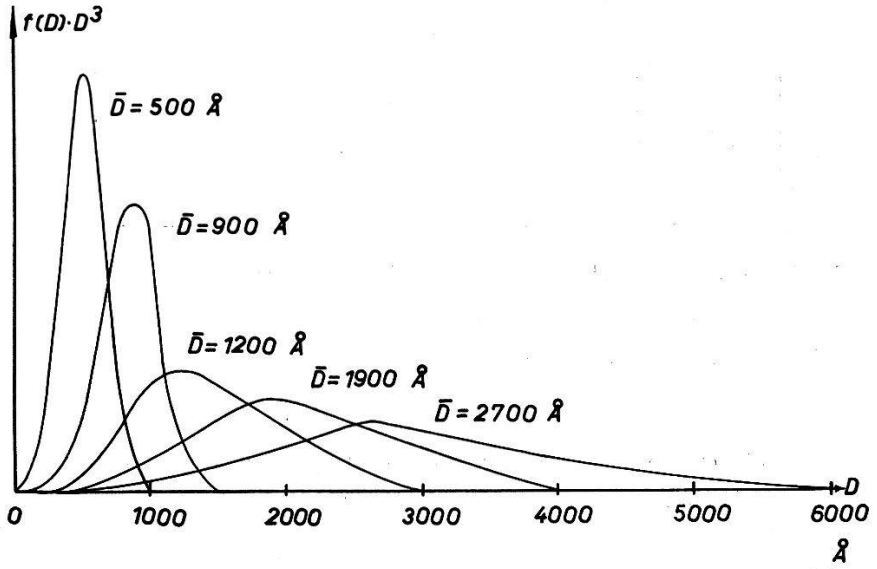


Fig. 2.
Elektronenmikroskopisch bestimmte Volumanteilfunktionen $f(D) \cdot D^3$.

Kolloides. KH_2PO_4 wird dabei zu KPO_3 dehydratisiert, welches bis zu hohen Temperaturen stabil bleibt. Der KH_2PO_4-Gehalt nimmt

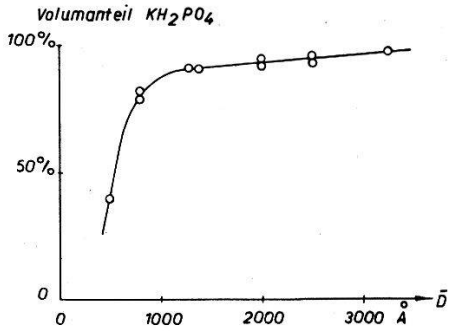


Fig. 3.
Volumanteil von KH_2PO_4 in getrockneten Kolloiden.

ab mit sinkender Teilchengrösse $\overline{D}$ (Fig. 3). Die ungetrockneten Kolloide bestehen höchstens zu 20% ihres Volumens aus KH_2PO_4, während die getrockneten Kolloide 40% bis 90% KH_2PO_4 enthalten.

E. Die Leitfähigkeit der Kolloide.

Das in der Zentrifuge niedergeschlagene Kolloid liegt als sehr viskose Flüssigkeit vor. Zur Abschätzung der Leitfähigkeit wird das Kolloid in dünner Schicht zwischen zwei Silberplatten gelegt und

mit einer Spannungsquelle verbunden. Aus der Strommessung ergaben sich folgende Leitfähigkeiten:

Temperatur °K	Leitfähigkeit $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$
218	$5 \cdot 10^{-8}$
180	$3 \cdot 10^{-9}$
150	$5 \cdot 10^{-11}$
130	$< 10^{-16}$

Unterhalb des Curiepunktes von KH_2PO_4 (123°K) kann das Kolloid als guter Isolator betrachtet werden. Die Volumleitfähigkeit der Kristalle dürfte noch bedeutend kleiner sein[17]).

F. Die Herstellung von KD_2PO_4-Kolloiden.

1. *Das Ziel der Experimente an deuterierten Kolloiden.*

Nach den theoretischen Betrachtungen sollten keine anomalen Effekte auftreten bei leitenden oder in ein leitendes Medium eingebetteten Teilchen. Um dies nachzuweisen, muss ein Suspensionsträger gefunden werden, welcher unterhalb der Curietemperatur der Kristalle noch leitet. Da ein solcher Träger bei KH_2PO_4 nicht zu finden sein dürfte, wurde der Curiepunkt der Kristalle durch Substitution von H durch D zu höherer Temperatur verschoben. Der Curiepunkt von KD_2PO_4 liegt bei 213°K[3]). Die Leitfähigkeit des Kolloids ist bei dieser Temperatur mindestens 10^8mal grösser als bei der Curietemperatur des KH_2PO_4.

KD_2PO_4 verhält sich dielektrisch und elastisch wie KH_2PO_4, wenn man die Curietemperatur als Bezugstemperatur betrachtet. Die Experimente an KD_2PO_4-Kolloiden wären also äquivalent denjenigen an leitenden KH_2PO_4-Kolloiden, wenn man von der mechanischen Wirkung des Suspensionsträgers absehen kann, welcher bei 193°K zu erstarren beginnt (vergleiche Seite 529 und Fig. 19).

2. *Die Technik der Deuterierung.*

Die Herstellung sehr kleiner KD_2PO_4-Teilchen aus KD_2PO_4-Makrokristallen durch Mahlen und Trennen nach dem oben beschriebenen Verfahren ist nicht möglich, da die kleinen Teilchen infolge ihrer grossen Oberfläche ihre D-Atome in kurzer Zeit gegen H-Atome des Suspensionsträgers austauschen. Diese Eigenschaft benützten wir aber, um durch umgekehrten Austausch mit einem deuterierten Träger KH_2PO_4-Teilchen weitgehend zu deuterieren. Zu diesem

Zwecke sind die austauschbar gebundenen H des Trägers durch D zu ersetzen. Amylacetat besitzt keine solchen, hingegen Collodium und im Amylacetat stets vorhandener freier Amylalkohol und Feuchtigkeit.

Ein sehr einfaches Deuterierungsverfahren ist möglich, weil sich der Suspensionsträger in Methanol (CH_3OH) löst und dabei sogar noch in grosser Verdünnung seine dispergierende Wirkung auf KH_2PO_4 beibehält. Bei Methanol ist nur das H-Atom der OH-Gruppe austauschbar. Das «leichte» Kolloid ist also nur mit CH_3OD aufzuschütteln und nachher wieder auszuzentrifugieren. Die Teilchengrösse ändert sich bei diesem Verfahren nicht, wie durch Elektronenmikroskopaufnahmen nachgeprüft wurde.

Die Darstellung des «schweren» Methanols bietet keine Schwierigkeiten, da das Austauschgleichgewicht mit D_2O günstig liegt: H- und D-Atome sind im Alkohol-Wasser-Gemisch statistisch verteilt[14]). Reines Methanol wurde mit D_2O gemischt und abdestilliert.

Der Curiepunkt der deuterierten Kolloide lag bei 190° K, was auf 74%iges KD_2PO_4 schliessen lässt.

III. Die Untersuchung der Kolloide.

A. Der Kristallzustand der Kolloidteilchen.

Die Debye-Scherrer-Linien der Kolloide bei Zimmertemperatur stimmen mit denjenigen von grobkristallinem KH_2PO_4-Pulver überein. Die Linienbreite ist verträglich mit der elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchengrösse. Eine anomale Verbreitung der Linien, die etwa auf Gitterkonstantenschwankungen oder sehr kleine Primärteilchen schliessen liesse, kann nicht festgestellt werden. Die Elektronenbeugungsdiagramme zeigen ausserordentlich scharfe Linien (Fig. 22), was darauf hinweist, dass auch die Oberfläche der Kristalle ungestört ist.

Die im Elektronenmikroskop sichtbaren Teilchen sind also kohärente ungestörte Einkristalle.

B. Die Untersuchung des Polarisationszustandes durch Debye-Scherrer-Diagramme.

1. *Die Aufspaltung der Debye-Scherrer-Linien infolge der spontanen Deformation.*

Beim Unterschreiten der Curietemperatur polarisiert sich der tetragonale KH_2PO_4-Kristall spontan in Richtung der *c*-Achse. Infolge des linearen Piezoeffektes ist die spontane Polarisation mit

einer *spontanen Deformation* x_6 verknüpft (Scherung in der Ebene normal zur c-Achse)[2][4]. Für den mechanisch unbeanspruchten

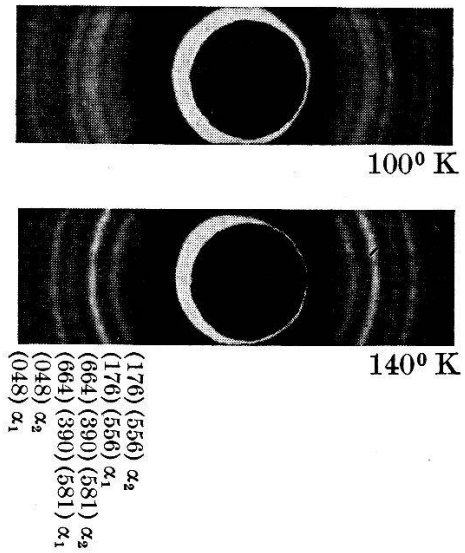


Fig. 4.

Rückstrahlinterferenzen von grobkörnigem KH_2PO_4-Pulver oberhalb und unterhalb der Curietemperatur.

Kristall ist x_6 proportional zur spontanen Polarisation P_s[28][2]. Gleichzeitig tritt noch als quadratischer Effekt eine «Aufblähung» des Kristalls ein[2][28]. Die spontane Scherung beträgt bei 100°K

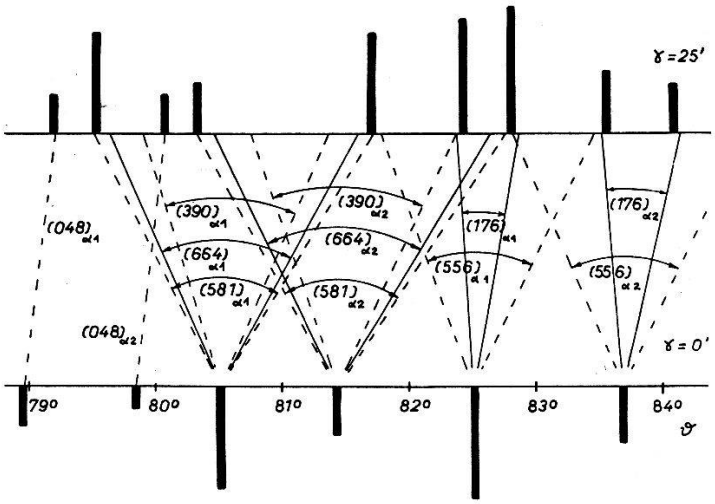


Fig. 5.

Aufspaltung der Rückstrahlinterferenzen.

etwa 25′, was zu einer beträchtlichen *Aufspaltung* der Rückstrahlinterferenzen Anlass gibt.

Figur 4 zeigt die Rückstrahlinterferenzen von grobkörnigem KH_2PO_4-Pulver bei 140°K (oberhalb der Curietemperatur T_c) und bei 100°K (unterhalb T_c) bei Verwendung der CuK_α-Strahlung. Die

Gitterkonstanten sind bekannt und lassen die angeschriebenen Indizierungen zu. Mit Drehkristallaufnahmen konnte ermittelt werden, dass die Interferenzen (664) und (176) viel intensiver sind als (390), (581) und (556)*) und daher im wesentlichen das Aufspaltungsbild bestimmen. Figur 5 enthält die gemessenen Braggschen Winkel und die aus der spontanen Polarisation und den piezoelektrischen Daten[1] [2] [37]) berechneten Aufspaltungen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Die Röntgenmethode ist also geeignet zum Nachweis der spontanen Polarisation, sofern die spontane Deformation nicht durch den erstarrten Suspensionsträger verhindert wird. Die mechanische Wirkung des Suspensionsträgers ist also gründlich zu untersuchen:

2. *Der Einfluss der mechanischen Klemmung durch den erstarrten Suspensionsträger auf die eingebetteten KH_2PO_4-Teilchen.*

Die mechanische Wirkung des Suspensionsträgers ist eine zweifache: Erstens kann die spontane Scherung und zweitens die Aufblähung behindert werden. Zur Berechnung der Auswirkung der

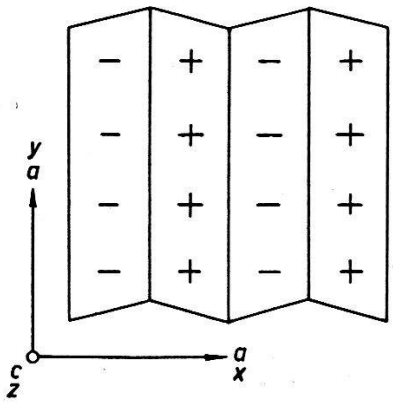


Fig. 6.
Schnitt durch den spontan deformierten n-Domänen-Kristall normal zur c-Achse.

Behinderung ist die Arbeit zu berechnen, welche der Kristall bei der spontanen Scherung und Aufblähung am Einbettungsmedium leistet. Diese Arbeit ist dann in das thermodynamische Potential (wie es sich aus der Müllerschen Theorie [24] [25]) ergibt) einzuführen.

a) *Behinderte spontane Scherung x_6.* Der Kristall teile sich auf in n gleich grosse entgegengesetzt polarisierte (und somit entgegengesetzt gescherte) Domänen. Figur 6 zeigt einen Schnitt normal zur c-Achse durch den deformierten Kristall. Während des Vorganges der spon-

*) Die Ausführung dieser Arbeit verdanken wir Herrn G. Fischer. Die Indizierung entspricht der Aufstellung von West[34]) und nicht derjenigen von de Quervain[28]).

tanen Deformation leisten die zx-Flächen infolge ihrer «*Faltenbildung*» und die xy-Flächen infolge der alternierenden *Flächenscherung* Arbeit am Einbettungsmedium, welches an den Kristallflächen haftet. Diese Arbeit lässt sich berechnen für ein unendlich ausgedehntes Einbettungsmedium, dessen Deformation im Unendlichen verschwindet.

α) *Faltungsarbeit* (Fig. 7). Das Problem wird auf einen ebenen Spannungszustand zurückgeführt durch die Annahme, dass sich die

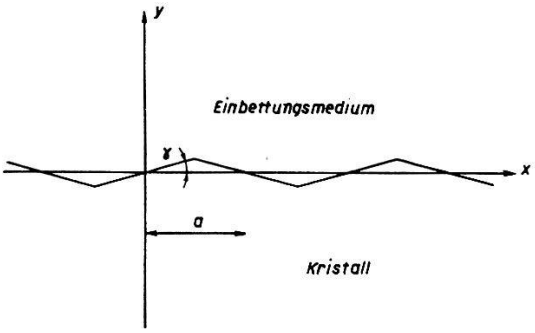


Fig. 7.
Zur Berechnung der Faltungsarbeit.

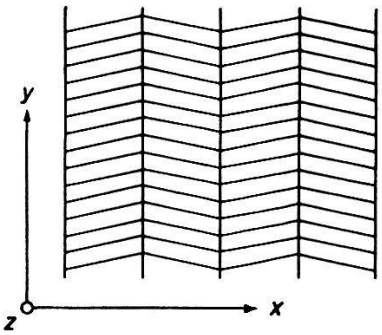


Fig. 8.
Zur Berechnung der Arbeit durch Flächenscherung.

gewellte Kristallfläche in der x- und z-Richtung ins Unendliche erstrecke. Die Differentialgleichungen des ebenen Spannungszustandes lassen sich befriedigen, wenn man für die Verschiebungen ξ und η in der x- und y-Richtung Fourierreihen ansetzt von der Form:

$$\xi(x, y) = \sum \beta_n(y) \cdot \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right)$$

$$\eta(x, y) = \sum \alpha_n(y) \cdot \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right).$$

Die längere Rechnung ergibt für die Deformationsarbeit pro Flächenstück der Breite a und der Höhe 1 cm

$$U_F \cong 0{,}286 \frac{E}{(1+\nu)(3-\nu)} \cdot a^2 \gamma^2 \tag{1}$$

E = Elastizitätskonstante der Einbettung.
ν = Poissonzahl der Einbettung.
γ = Scherungswinkel einer Domäne im Bogenmass.

β) *Arbeit durch Flächenscherung* (Fig. 8). Vereinfachend nimmt man an, dass die xy-Ebene unendlich ausgedehnt sei. Die Verschiebung in der y-Richtung ist dann allein von null verschieden. Die Fourierreihe

$$\eta = \sum e^{-\alpha_n z} \cdot A_n \cos\left(n\pi \frac{x}{a}\right)$$

vermag die Differentialgleichung des Spannungszustandes zu befriedigen. Man erhält für die Deformationsarbeit pro Flächenstück der Breite a und der Höhe 1 cm

$$U_s \cong 0{,}067 \cdot \frac{E}{(1+\nu)} \cdot a^2 \gamma^2. \tag{2}$$

γ) *Deformationsarbeit, die ein n-Domänen-Kristall kubischer Gestalt am Einbettungsmedium leistet* (Fig. 9). Näherungsweise gelten die berechneten Deformationsarbeiten auch für endlich ausgedehnte

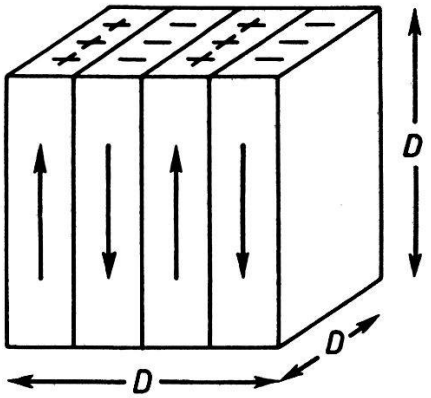


Fig. 9.
Normal-n-Domänen-Kristall.

Kristallflächen. Die Approximation wird besser mit zunehmender Domänenzahl. Der in Fig. 9 dargestellte Normal-n-Domänen-Kristall leistet bei der spontanen Deformation folgende Arbeit:

Faltungsarbeit:

$$A_F \cong 2\, U_F \cdot n \cdot D \cong 0{,}536 \frac{E}{(1+\nu)(3-\nu)} \cdot \frac{D^3}{n} \cdot \gamma^2 \tag{3}$$

Flächenscherungsarbeit:

$$A_S \cong 2\, U_S \cdot n \cdot D \cong 0{,}134 \frac{E}{(1+\nu)} \cdot \frac{D^3}{n} \cdot \gamma^2 \tag{4}$$

Totale Deformationsarbeit:

$$A_{\text{Def.}} \cong K \cdot \frac{D^3}{n} \cdot \gamma^2 \tag{5}$$

wobei

$$K \cong E \left[\frac{0{,}536}{(1+\nu)(3-\nu)} + \frac{0{,}134}{(1+\nu)} \right] \qquad \gamma = x_6 .$$

Da <0 $\nu < 1/2$, so ist $0{,}23\, E < K < 0{,}31\, E$.

δ) *Das thermodynamische Potential des mechanisch behinderten Kristalls.* Es ist zweckmässig, das thermodynamische Potential A'' mit den Variabeln Polarisation P und Deformation x einzuführen. Betrachten wir nun die Polarisation P_3 in der seignetteelektrischen

c-Richtung und nur die damit verknüpfte Deformation x_6, so liefert die Müllersche Theorie:

$$A'' = \frac{1}{2} c_{66}^P x_6^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{T - T_c''}{C} P_3^2 + a_{36} P_3 x_6 + \frac{1}{4} \xi'' P_3^4 + \cdots ^{*)} \tag{6}$$

Weitere Glieder dürfen für unsere Betrachtung vernachlässigt werden. Die Elastizitätskonstante c_{66}^P ist nur schwach temperaturabhängig und verhält sich am Curiepunkt normal[5] [22]. T_c'' ist die Curietemperatur des vollständig geklemmten Kristalls. Die Curiekonstante C ist dieselbe beim geklemmten und beim freien Kristall[5] [7]. a_{36} ist nur schwach temperaturabhängig und verhält sich am Curiepunkt normal[2]. ξ'' ist eine Konstante. Führen wir die Deformationsarbeit (5) in das thermodynamische Potential (6) ein, so wird

$$A'' = \frac{1}{2}\left(c_{66}^P + \frac{2K}{n}\right) x_6^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{T - T_c''}{C} P_3^2 + a_{36} P_3 x_6 + \frac{1}{4} \xi'' P_3^4 + \cdots \tag{7}$$

Im Gleichgewicht ist

$$\frac{\partial A''}{\partial x_6} = 0 = \left(c_{66}^P + \frac{2K}{n}\right) x_6 + a_{36} P_3$$

also

$$x_6 = -\frac{a_{36}}{c_{66}^P + \frac{2K}{n}} \cdot P_3 \tag{8}$$

(8) gilt auch für den Zusammenhang zwischen spontaner Polarisation und spontaner Deformation. Die mechanische Wirkung des Einbettungsmediums verursacht also eine Verkleinerung der spontanen Deformation. Dazu kommt noch eine Depression der kritischen Temperatur gegenüber der Curietemperatur T_c des freien Kristalls. Dies lässt sich leicht einsehen durch Einsetzen von (8) in (7). Aus (7) wird dann:

$$A'' = \frac{1}{2C}\left[T - T_c'' - \frac{a_{36}^2 C}{c_{66}^P + \frac{2K}{n}}\right] P_3^2 + \frac{1}{4} \xi'' P_3^4 + \cdots \tag{9}$$

Bei vollständiger Klemmung ($K \to \infty$) ist die kritische Temperatur T_c''. Beim ganz freien Kristall ($K \to 0$) liegt sie um $a_{36}^2 C / c_{66}^P$ höher**).

*) Wir betrachten hier die Terme, welche infolge der Wandenergie und der Energie der Oberflächenladungen hinzukommen, nicht. Der Einfluss dieser Terme wird in einer späteren Arbeit diskutiert werden.

**) Aus den gemessenen piezoelektrischen, dielektrischen und elastischen Grössen[2] [37] [5]) berechnet sich dieser Ausdruck zu 4 °C, was mit der direkten Messung übereinstimmt[7]).

Nehmen wir die Curietemperatur des freien Kristalls als Bezugstemperatur, so beträgt die Curiepunktsdepression bei *teilweiser* Klemmung

$$\Delta T_c = a_{36}^2 C \left[\frac{1}{c_{66}^P + \frac{2K}{n}} - \frac{1}{c_{66}^P} \right] \tag{10}$$

Der Einfluss der Klemmung hängt nur vom Verhältnis von c_{66}^P zu $2K/n$ ab. $2K/n$ ist im ungünstigsten Falle ($n = 1$) $0{,}62\,E$. E wurde experimentell abgeschätzt durch Torsionspendelversuche an in flüssigem Stickstoff erstarrten Collodiumfäden und Fäden aus eingedickten Collodium-Amylacetat-Lösungen. E ist höchstens 10^{10} Dyn/cm. $2K/n$ ist somit mindestens 10 mal kleiner als c_{66}^P [37]).

Im «schlimmsten» Falle ($n = 1$) wird die spontane Deformation höchstens um 10% vermindert und die Curietemperatur höchstens um 0,5° C verschoben.

b) *Behinderte Aufblähung.* Die Aufblähung ist praktisch isotrop[28]) und näherungsweise proportional zum Quadrat der spontanen Polarisation P_s[2]): $\Delta R/R \simeq \alpha P^2$, wobei $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-12}$ cgs. Kühlt man das Kolloid von Zimmertemperatur ausgehend ab, so werden die Kristalle unter Druck gesetzt, da die thermische Kontraktion des Collodiums grösser ist als diejenige der Kristalle. Die Arbeit, die eine Kristallkugel vom Volumen V und Radius R bei der Aufblähung gegen diesen Druck leistet, beträgt

$$A_{\text{aufbl.}} V = \frac{8E}{1+\nu} \cdot V \frac{\Delta R}{R} (\beta_{\text{Coll.}} - \beta_{\text{Krist.}}) (T_1 - T_2), \tag{11}$$

wobei

E = Elastizitätskonstante des Collodiums (10^{10} Dyn/cm²)
ν = Poissonzahl des Collodiums ($0 < \nu < \frac{1}{2}$)
$\beta_{\text{Coll.}}$ = Thermischer Ausdehnungskoeffizient des Collodiums (10^{-4}/°C)
$\beta_{\text{Krist.}}$ = Thermischer Ausdehnungskoeffizient von KH_2PO_4 oberhalb der Curietemperatur = $2{,}1 \cdot 10^{-5}$/°C [2]).
$T_1 = 300°$ K, $T_2 = 130°$ K.

Mit diesen Angaben wird $A_{\text{aufbl.}} = 4{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot P^2$ (pro cm² Kristallvolumen). Dieser Wert ist eine obere Grenze, da nur *eine* Kristallkugel in einem *unendlich* ausgedehnten Medium aus Collodium angenommen wurde. Führt man $A_{\text{aufbl.}}$ in das thermodynamische Potential ein, so resultiert unabhängig von der Kristallgrösse eine Curiepunktserniedrigung $T_c < 2{,}3°$ C, aber keine Reduktion der spontanen Scherung x_6. Bei den ungetrockneten Kolloiden beginnt der Suspensionsträger erst bei 190° K zu erstarren, wodurch der Effekt noch weiter reduziert wird.

Der Kristall darf praktisch als mechanisch frei betrachtet werden. Damit ist der Beweis erbracht, dass der Polarisationszustand der Kolloidteilchen mit der Röntgenmethode untersucht werden kann.

3. *Die Technik der Röntgenuntersuchungen.*

a) Die Debye-Scherrer-Präparate. Die in der Zentrifuge niedergeschlagenen Kolloide wurden in Glasröhrchen von 10 μ Wandstärke und ca. 0,5 mm Durchmesser eingesaugt. Die Röhrchen wurden sodann mit Paraffin verschlossen.

Aus den getrockneten Kolloiden liessen sich hingegen freitragende Präparate formen.

b) Die Tieftemperaturkamera. Um die Änderungen der Debye-Scherrer-Diagramme mit variierender Temperatur zu verfolgen, konstruierten wir eine Tieftemperaturkamera, welche eine bequeme Auswechslung des Films gestattet. Sie bewährte sich so gut, dass sie hier beschrieben sei (Fig. 10): Die Kühlung des Präparates erfolgt durch einen Stickstoffgasstrom. Der Stickstoff wird in der Spirale A gekühlt, streicht dann an der Heizspirale B vorbei und steigt im Dewarrohr C auf. Dieses ist verlängert durch ein Cellophanrohr D, welches für den Durchtritt des Primärstrahles mit einem dünnen Zaponfenster versehen ist. Das Präparat E ist am Quarzröhrchen F befestigt, welches einen Polystyrenbecher G trägt. Der Gasstrom wird an diesem Becher umgelenkt und kühlt das Cellophanrohr noch von aussen. Am Boden H wird der Gasstrom wieder nach oben umgelenkt, steigt zwischen dem Dewarrohr I und dem Polystyrenbecher G wieder in die Höhe und verlässt bei K die Kamera. Die Interferenzen treten durch schlitzförmige Doppelfenster aus dünnem Cellophan aus dem Kamerakörper L aus. Der Film ist in der wegnehmbaren Kassette M. Die Temperaturmessung erfolgt durch Thermoelemente.

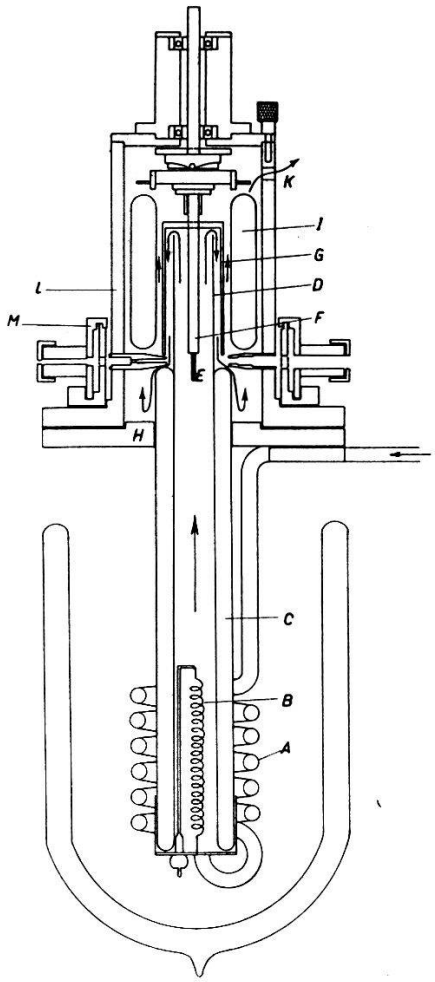


Fig. 10.
Schnitt durch die Tieftemperaturkamera.

C. Das Ergebnis der Röntgenuntersuchungen (siehe Fig. 11).

1. *KH_2PO_4-Kolloide* (elektrisch isolierte Teilchen)

Die Röntgenaufnahmen wurden in der Regel bei 140°K (ca. 20°C oberhalb der Curietemperatur des Makrokristalls) und bei der Temperatur des siedenden Stickstoffes (ca. 45°C unterhalb der Curietemperatur des Makrokristalls) aufgenommen.

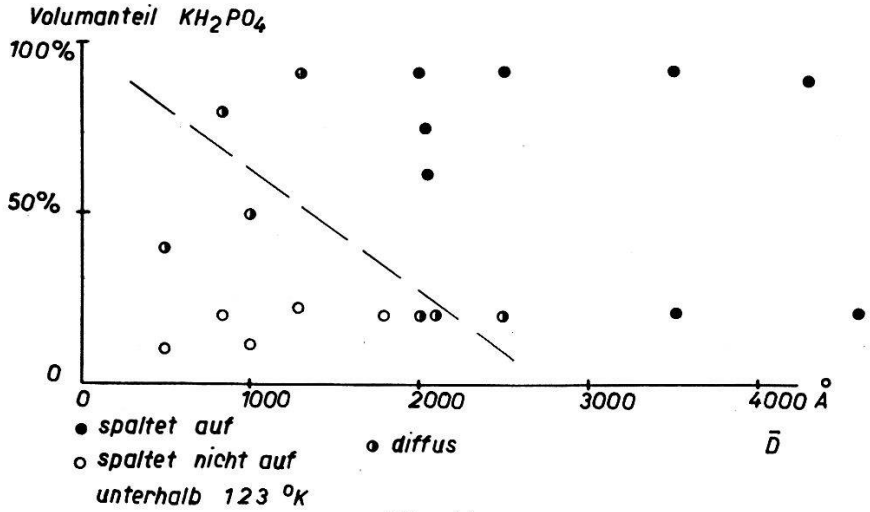


Fig. 11.
Zusammenstellung der Röntgenergebnisse.

a) *Ungetrocknete Kolloide* (kleine KH_2PO_4-Konzentration)

α) *Es tritt keine spontane Deformation ein, wenn $\bar{D} \lesssim 1500$ Å* (s. Fig. 12). Ein Dauerversuch zeigte, dass auch nach 11 Stunden noch keine Aufspaltung der Interferenzen eingetreten ist.

β) Die Rückstrahlinterferenzen werden diffus beim Unterschreiten der Curietemperatur, *wenn 1500 Å $< \bar{D} <$ 5000 Å*, d. h. es tritt *teilweise Aufspaltung ein* (Fig. 13).

γ) *Normale Aufspaltung* tritt ein, *wenn $\bar{D} >$ 5000 Å* (s. Fig. 14).

b) *Getrocknete Kolloide* (grosse KH_2PO_4-Konzentration)

α) Wenn $\bar{D} <$ 1250 Å werden die Rückstrahlinterferenzen beim Unterschreiten der Curietemperatur diffus, bis hinunter zu den kleinsten von uns hergestellten Teilchen ($\bar{D} =$ 500 Å).

β) Deutliche Aufspaltung ist bei $\bar{D} >$ *2000* Å zu erkennen.

2. *KD_2PO_4-Kolloide* (leitende Einbettung).

Zur Vermeidung von *D*-Austausch arbeiteten wir nur mit in Glasröhrchen eingeschlossenen, ungetrockneten Kolloiden. Sogar die kleinsten von uns hergestellten Teilchen ($\bar{D} =$ 500 Å) deformieren

sich spontan beim Unterschreiten von 190° K*). Figur 15 zeigt den Unterschied in den Debye-Scherrer-Diagrammen von einem KH_2PO_4-Kolloid und dem entsprechenden KD_2PO_4-Kolloid bei 80° K.

D. Dielektrische Untersuchungen.

Dielektrische Untersuchungen an den Kolloiden sind aus folgenden Gründen notwendig:

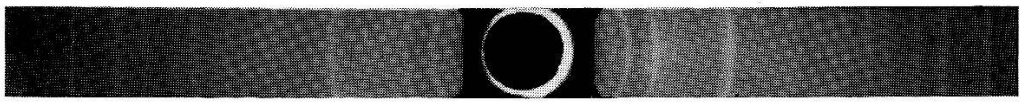
1. Die Energie des depolarisierenden Feldes hängt von der effektiven Dielektrizitätskonstanten (DK) des Kolloides ab.
2. Eine allfällige Curiepunktsverschiebung lässt sich durch Messung der DK leichter und genauer feststellen als durch Röntgenaufnahmen.
3. Es wäre möglich, dass die kleinen Teilchen, obwohl sie keine spontane Deformation mehr zeigen, eine Umwandlung erfahren, die sich röntgenographisch nicht mehr, hingegen durch DK-Messung noch nachweisen lässt.

1. *Die Feststellbarkeit dielektrischer Anomalien dispergierter KH_2PO_4-Teilchen.*

Formeln für die effektive DK von Mischkörpern (z. B. Medium der DK ε_1 mit eingebetteten Kugeln der DK ε_2) sind von WIENER[35]), LICHTENECKER[21]), POLDER und VAN SANTEN[27]), BRUGGEMAN[9]) und NIESEL[26]) veröffentlicht worden. Alle diese Formeln sind gut, wenn ε_1 und ε_2 nicht stark differieren. Für unseren Fall (Teilchen hoher DK eingebettet in Medium kleiner DK) ist die Bruggeman-Nieselsche und auch die Wienersche Formel geeignet.

Eine Anomalie der DK der eingelagerten Teilchen wirkt sich auf die DK des Mischkörpers nur wenig aus, wenn $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$. Bei KH_2PO_4 ist jedoch am Curiepunkt nur ε_c sehr hoch. ε_a übersteigt den Wert 70 nicht und fällt unterhalb der Curietemperatur auf ca. 15[10]). Die Anomalie der DK der in den Suspensionsträger eingebetteten Teilchen wirkt sich daher auch bei kleinen Konzentrationen noch messbar auf die effektive DK aus. Fig. 16 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der effektiven DK eines Collodium-KH_2PO_4-Mischkörpers, wie sie sich aus der Wienerschen Formel berechnet. Bei einer Volumkonzentration von 10% KH_2PO_4 muss sich der Curiepunkt der eingelagerten Teilchen noch gut feststellen lassen mit einer Messbrücke, die Kapazitätsänderungen von einigen Promillen noch zu messen gestattet.

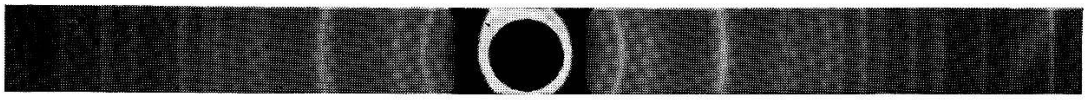
*) Die Curietemperatur der deuterierten Kolloide (190° K) liegt unterhalb der Curietemperatur von reinem KD_2PO_4 (213° K), da nur zu 74% deuteriert wurde.



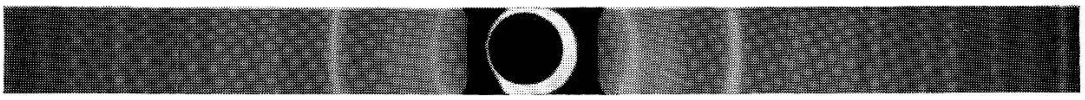
140° K

80° K

Fig. 12.
Rückstrahlinterferenzen eines ungetrockneten Kolloids mit $\overline{D} = 1000$ Å.

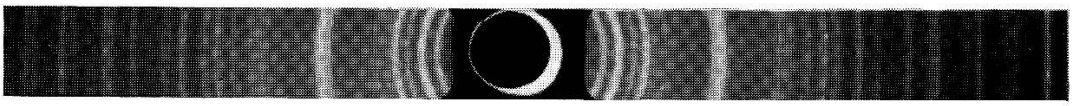


140° K

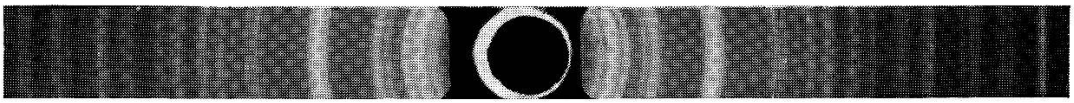


80° K

Fig. 13.
Rückstrahlinterferenzen eines ungetrockneten Kolloids mit $\overline{D} = 4600$ Å.

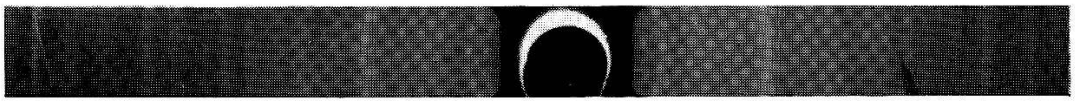


140° K



100° K

Fig. 14.
Rückstrahlinterferenzen eines grobkörnigen Präparates.

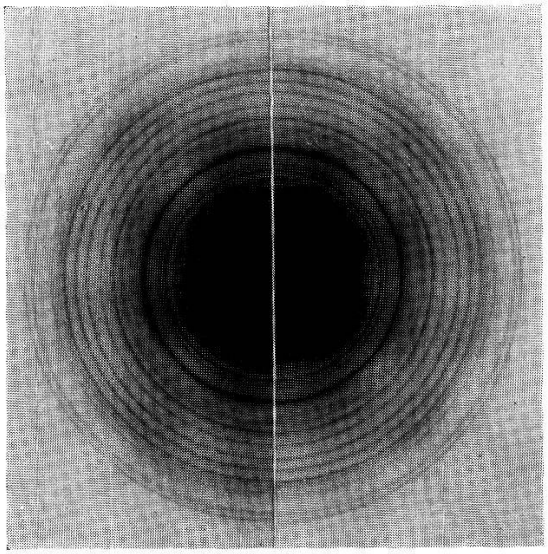


KH_2PO_4

KD_2PO_4

Fig. 15.
Rückstrahlinterferenzen eines KH_2PO_4- und des entsprechenden KD_2PO_4-Kolloids bei 80° K.

90° K



300° K

Fig. 22.

Elektroneninterferenzen an KH_2PO_4-Kolloiden bei 90° K und 300° K.

Mittlere Teilchengrösse $\overline{D} \sim 500$ Å.

Die Kapazitätsmessungen erfolgten mit einer Messbrücke, welche bei 10 kHz eine Abstimmgenauigkeit von 0,01 pF hatte, und welche die direkte Messung von Kapazitäten bis 400 pF erlaubte.

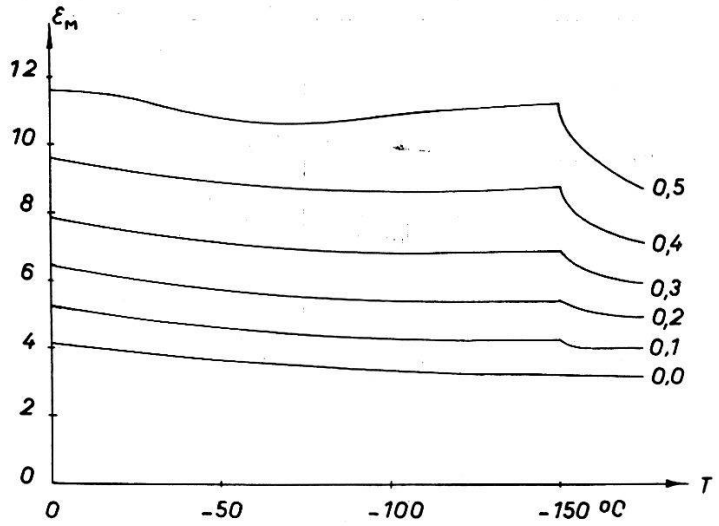


Fig. 16.
Temperaturabhängigkeit der effektiven *DK* eines KH_2PO_4-Collodium-Mischkörpers berechnet mit der Wienerschen Formel. Parameter: Volumanteil KH_2PO_4.

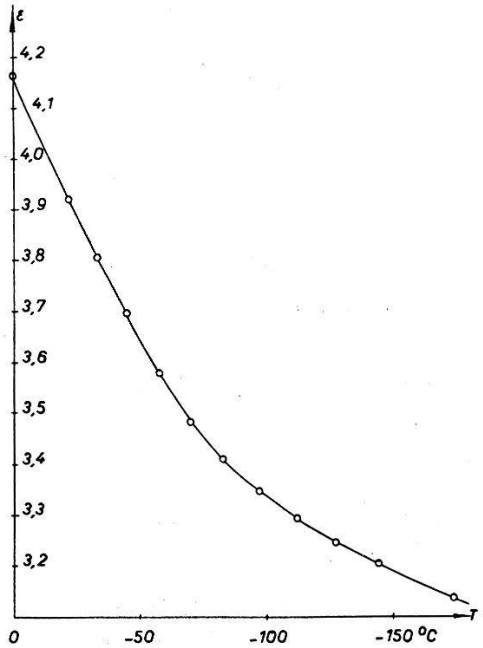


Fig. 17.
Temperaturabhängigkeit der DK von reinem Collodium (10 kHz).

2. *Ergebnis der dielektrischen Untersuchungen.*

a) Messungen an getrockneten Kolloiden. Durch langsames Wegdampfen von Amylacetat aus den Kolloiden lassen sich Kollodiumfilme herstellen, in welchen die KH_2PO_4-Teilchen eingebettet sind. Eine Sedimentation der kleinen Teilchen in den viskosen Zentrifugenniederschlägen ist nicht zu befürchten.

Bei reinem Collodium fällt die DK mit sinkender Temperatur monoton ab (Fig. 17). Da Collodium etwas hygroskopisch ist, sind die Filme im Exsiccator aufzubewahren, und im Messgefäss muss sich ein Trocknungsmittel befinden. Die Kapazität der Filme lag

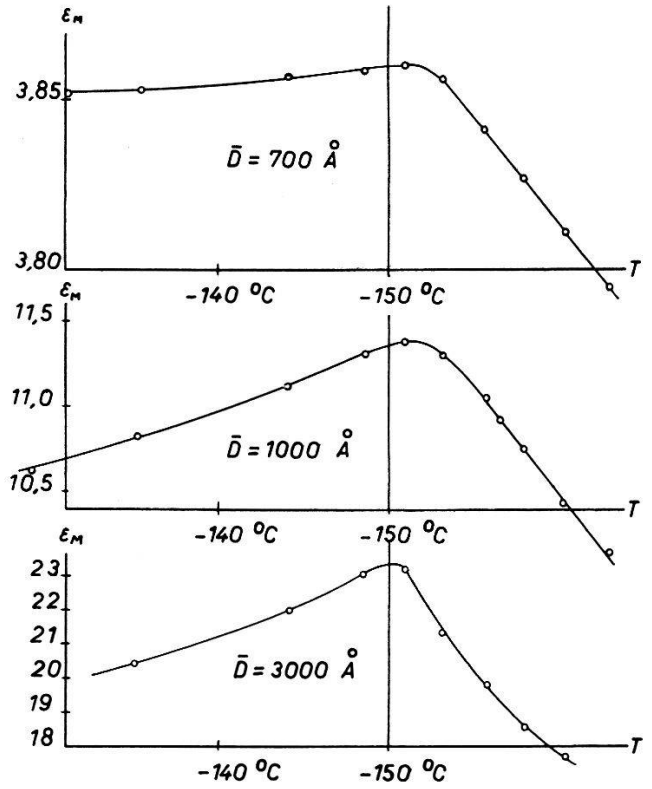


Fig. 18.

Dielektrizitätskonstante von Collodiumfilmen mit eingebetteten KH_2PO_4-Teilchen. Temperaturmaßstab: Curiepunkt des Makrokristalls = $-150{,}0^0$ C (10 kHz).

zwischen 20 und 100 pF. Die DK beträgt je nach KH_2PO_4-Konzentration 4 bis 50 bei Zimmertemperatur und zeigt eine Anomalie, wie nach der Wienerschen Formel etwa zu erwarten ist.

Wenn $\bar{D} \gtrsim 3000$ Å und $\varepsilon_{\text{eff}} \sim 10$ fällt das DK-Maximum innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0{,}5^0$ C) mit der Curietemperatur des Makrokristalls zusammen. Bei $\bar{D} \lesssim 1500$ Å und $\varepsilon_{\text{eff}} \sim 10$ ist die Anomalie um $\Delta T = 1{,}0 \pm 0{,}5°$ C zu tieferer Temperatur verschoben (Fig. 18). Der verhältnismässig grosse Fehler rührt nicht von der Temperaturmessung an sich sondern von der Unschärfe des DK-Buckels her*).

b) *Messungen an ungetrockneten Kolloiden.* Die Messung der DK der bei Zimmertemperatur flüssigen Kolloide erfolgt in einem kleinen Flüssigkeitskondensator mit Silberelektroden.

---

*) Die anfänglich festgestellten grossen Verschiebungen des DK-Maximums konnten nicht reproduziert werden. Sie sind wahrscheinlich durch dielektrische Dispersion in einer Verunreinigung des Suspensionsträgers vorgetäuscht worden[19]).

Die DK des ungetrockneten Suspensionsträgers fällt (im Gegensatz zur DK des reinen Collodiums) nicht monoton mit sinkender Temperatur. Bei 150° K ist ein Maximum der DK festzustellen, welches sich mit zunehmendem Collodiumgehalt systematisch verflacht (Fig. 19). Glücklicherweise ist die DK in der Nähe der Curietemperatur von

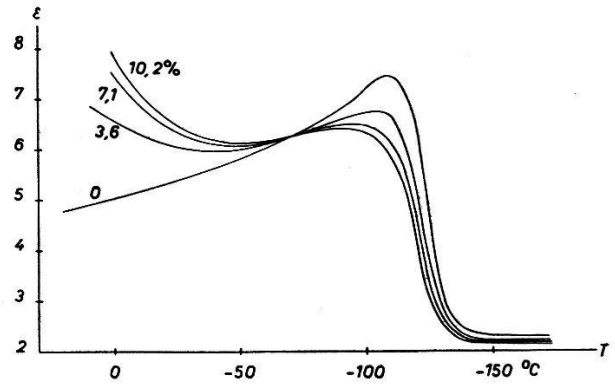


Fig. 19.
Temperaturabhängigkeit der DK von Collodium-Amylacetat-Lösungen verschiedener Collodiumkonzentration (10 kHz).

KH_2PO_4 und darunter nur noch schwach temperaturabhängig, was die Feststellung der Anomalie der DK der eingelagerten Teilchen erleichtert. Fig. 20 zeigt den DK-Verlauf einiger Kolloide in der Nähe

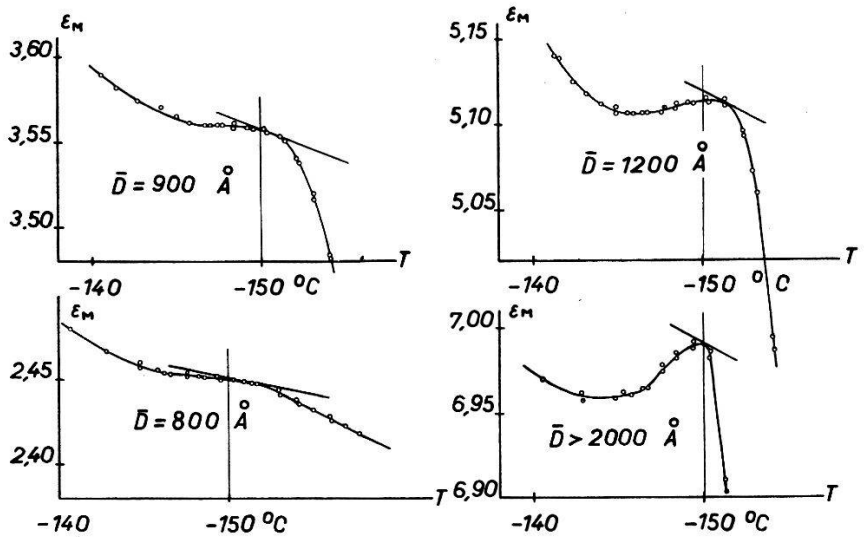


Fig. 20.
Dielektrizitätskonstante von ungetrockneten KH_2PO_4-Kolloiden (10 kHz). Temperaturmaßstab: Curiepunkt des Makrokristalls = −150° C.

des Curiepunktes. Der Berührungspunkt der Tangente entspricht dem Maximum der DK der eingelagerten Teilchen. (Die Neigung der Tangente wurde mit Hilfe der Wienerschen Formel berechnet.)

Das DK-Maximum der KH_2PO_4-Teilchen ist innerhalb des Messfehlers gegenüber der Curietemperatur des Makrokristalls unverschoben, wenn $\bar{D} \gtrsim 2000$ Å und $\varepsilon_{\text{eff}} \sim 7$. Merkwürdigerweise zeigen aber auch Teilchen, welche sich nicht mehr spontan deformieren ($\bar{D} \lesssim 1500$ Å, $\varepsilon_{\text{eff}} \lesssim 5$), noch eine Anomalie der DK bei einer Temperatur, die um $\Delta T = 1{,}0 \pm 0{,}5^{\circ}$C tiefer liegt als die Curietemperatur des Makrokristalls (s. Fig. 20).

E. Elektronenbeugungsexperimente.

1. *Ziel dieser Experimente.*

Es ist erstaunlich, dass die Anomalie der DK auch noch bei denjenigen Teilchen auftritt, die sich nicht mehr spontan deformieren und somit nach S. 542 sich auch nicht spontan polarisieren. Trotz der Verhinderung der spontanen Polarisation scheint noch eine Phasenumwandlung einzutreten. Eine Umwandlung in eine antiseignetteelektrische Phase ist sehr wahrscheinlich. Überstrukturlinien, welche für den antiseignetteelektrischen Zustand charakteristisch sind, konnten aber auf den Röntgendiagrammen nicht nachgewiesen werden. Schwache Überstrukturlinien würden auch im Schleier verschwinden, welcher hauptsächlich durch den Suspensionsträger verursacht wird. Viel kontrastreichere Debye-Scherrer-Diagramme erhält man mit *Elektroneninterferenzen.* Zudem könnte prinzipiell eine durch H-Atome allein bedingte Überstruktur noch nachgewiesen werden. Deshalb entwickelten wir ein Verfahren zur Elektronenbeugung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes.

2. *Die Technik der Elektronenbeugung bei tiefen Temperaturen*

a) Die Erwärmung des Präparates durch den Elektronenstrahl. Wir berechnen diese Erwärmung zuerst für den Fall normaler Betriebsbedingungen:

Als Präparatträger diene eine Formvar- oder Collodiumfolie, die auf einem Kupfernetz von $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ cm Maschenweite liegt. Das Cu-Netz ist in guter wärmeleitender Verbindung mit dem flüssigen Stickstoff und nimmt praktisch dessen Temperatur an (Fig. 21). Der Temperatursprung an der Berührungsstelle der Folie mit dem Netz kann vernachlässigt werden, da die Berührungsfläche viel grösser ist als der wärmeleitende Querschnitt der Folie. Die ganze Masche werde homogen vom Elektronenstrahl ausgeleuchtet. Die Stromdichte im Präparat beträgt bei 50 kV und einem Entladestrom

von 20 μA der kalten Kathode[15]) $2 \cdot 10^{-4}$ Amp/cm²*). Weiter liegen der Rechnung folgende numerische Werte zu Grunde:

Dichte des Präparates $\varrho = 2$ g/cm³, spezifische Wärme $c = 0{,}1$ cal/grad · g, Wärmeleitfähigkeit $5 \cdot 10^{-4}$ cal/grad · cm · sec, Absorptionskoeffizient für Elektronen von 50 kV $\sigma = 3 \cdot 10^2$ cm²/g (LENARD). Die Temperaturerhöhung ΔT im Zentrum der Masche wird

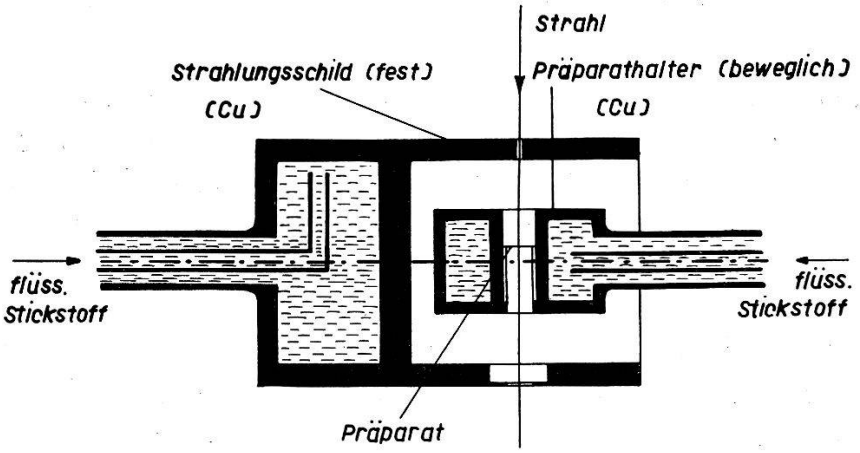


Fig. 21.
Schnitt durch die Kühlvorrichtung der Elektronenbeugungsapparatur.

berechnet unter Vernachlässigung der Abstrahlung. ΔT ist somit ein *Maximalwert.*

Die Lösung der Wärmeleitungsgleichung liefert:

Zeitlicher Anstieg der Temperatur ΔT beim Einschalten des Strahls:

$$\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right)_{t=0} = 7{,}2 \cdot 10^3\ {}^0\mathrm{C/sec.}$$

Stationärer Wert von ΔT: $(\Delta T)_{t \to \infty} = 52°$ C.

Das Präparat würde also mindestens im Zentrum der Masche über die Curietemperatur aufgeheizt (flüss N_2, $T = 77^0$K, Curietemperatur des Makrokristalls $T_c = 123^0$K).

Die Erwärmung lässt sich auf zwei Arten herabsetzen:

1. durch Verkleinerung der Stromdichte,

2. durch Belichtung in sehr kurzen Strahlpulsen normaler Stromdichte.

Die erste Möglichkeit erweist sich als sehr unpraktisch, da die Elektronenoptik infolge der geringen Strahlintensität nicht mehr mit Hilfe des Fluoreszenzschirms eingestellt werden kann. Wir realisierten daher die zweite Möglichkeit. Eine elektrostatische Strahlsperrvorrichtung (Strahlablenkung) ermöglichte intermittierende

*) Für diese Angaben sind wir Herrn Dr. L. WEGMANN von der Firma Trüb-Täuber zu grossem Dank verpflichtet.

Belichtung. Die Belichtungsimpulse hatten eine Dauer von 10^{-3} sec und $6 \cdot 10^{-3}$ sec Abstand. Die maximale Temperaturerhöhung wird dabei auf 11,6° C herabgesetzt. Die Einstellung der Elektronenoptik erfolgt mit Dauerstrahl und Fluoreszenzschirm. Beim Umschalten auf intermittierenden Strahl ändern sich die Betriebsbedingungen der Kathode und damit die elektronenoptischen Verhältnisse nicht. Die Belichtungszeiten betragen bei intermittierendem Strahl 5 bis 160 sec.

b) Schutz des Präparates vor Kondensation von Dämpfen und vor Wärmestrahlung. Der gekühlte Präparathalter ist von einem gekühlten Kondensations- und Strahlungsschild umgeben, der für den Durchtritt des Primärstrahls und des Interferenzkegels mit kleinen Bohrungen versehen ist (Fig. 21). Eine weitere Ausfrierfalle befindet sich in der Nähe des Films, welcher vor den Versuchen im Hochvakuum ausgeheizt wird. Eine Molekularpumpe evakuiert die Apparatur, welche vor den Experimenten sorgfältig ausgeheizt und mit reinem getrocknetem Stickstoff gespült wird. Die Präparate können bis 1 Stunde auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffes gehalten werden, ohne dass sich eine Spur eines Kondensates bemerkbar macht.

3. *Ergebnis der Elektronenbeugungsversuche.*

Die untersuchten Kolloide hatten eine mittlere Teilchengrösse $\bar{D} \sim 600$ Å. Sie wurden verdünnt auf die Formvar-Trägerfolie aufgebracht. Die Interferenzringe sind ausserordentlich scharf. Interferenzen bis $h^2 + k^2 + (a/c)^2 l^2 \cong 100$ lassen sich sehr gut beobachten. In Figur 22 ist eine Tieftemperaturaufnahme mit der entsprechenden Zimmertemperaturaufnahme verglichen. *Überstrukturlinien können nicht festgestellt werden.*

IV. Diskussion.

1. Da die spontane Deformation höchstens um 10% durch die mechanische Klemmung vermindert wird, bedeutet fehlende spontane Deformation auch fehlende spontane Polarisation. Daraus folgt:

2. KH_2PO_4-Teilchen polarisieren sich nicht spontan beim Unterschreiten der Curietemperatur, wenn der mittlere Teilchendurchmesser $\bar{D} \lesssim 1500$ Å, und wenn die effektive Dielektrizitätskonstante des Einbettungsmediums $\varepsilon \lesssim 5$. Der kritische Teilchendurchmesser sinkt mit steigender Dielektrizitätskonstante der Einbettung, und wenn letztere leitet, wird stets normale spontane Polarisation beobachtet.

3. Dies beweist, dass die spontane Polarisation gleichsam «durch das depolarisierende Feld verhindert wird». *Der gesuchte Effekt existiert also**).

4. Trotz der verhinderten seignetteelektrischen Umwandlung tritt noch eine Anomalie der Dielektrizitätskonstanten auf bei einer Temperatur, welche $1{,}0 \pm 0{,}5°$ C unterhalb der Curietemperatur des Makrokristalls liegt. Diese Anomalie ist mit grösster Wahrscheinlichkeit *nicht* der Umwandlung in eine antiseignette-elektrische Phase zuzuschreiben, da sich weder mit Röntgen- noch mit Elektroneninterferenzen Überstrukturlinien nachweisen lassen.

5. Es ist noch der Einfluss der Oberflächenspannung zu diskutieren: Bei der spontanen Aufblähung leistet der Kristall Arbeit infolge der Vergrösserung seiner Oberfläche S. Für eine Kristallkugel vom Radius R beträgt diese Arbeit

$$\Delta S \cdot \gamma = 8 \pi R^3 \cdot \frac{\Delta R}{R} \cdot \gamma = 6 V \cdot \frac{\Delta R}{R} \cdot \gamma \tag{12}$$

wobei γ = Oberflächenspannung, V = Kristallvolumen.

Mit $\Delta R/R \cong \alpha P^2$ wird die Arbeit pro cm³ $6 \alpha P^2 \cdot \gamma$ (vgl. S. 533). Führt man sie in das thermodynamische Potential ein, so resultiert *nichts weiter* als eine Curiepunktsdepression von

$$\Delta T_c = \frac{12 \alpha \cdot \gamma C}{R} \tag{13}$$

wobei C = Curiekonstante = 259° C.

Die Oberflächenspannung von Ionenkristallen lässt sich aus den Gitterkonstantenmessungen von Boswell[8]) an extrem kleinen Alkalihalogenidkristallen abschätzen. γ ist von der Grössenordnung 200 erg/cm². Bei $R = 500$ Å wird $\Delta T_c \cong 0{,}5°$ C. Der Einfluss der Oberflächenspannung ist also nicht von Belang.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Scherrer für die grosszügige Förderung dieser Arbeit. Ferner sind wir vielen andern Zürcher Wissenschaftlern für tätige Mithilfe und für gute Ratschläge zu Dank verpflichtet: Prof. Dr. A. Frey-Wyssling, Dr. K. Mühlethaler und Dr. A. Vogel für die Elektronenmikroskopaufnahmen; Prof. Dr. K. Clusius, Dr. P. Jordan und H. Gränicher für die Deuterierung der Kolloide; Dr. F. Mast und Dr. F. Held für kolloidchemische Ratschläge und Überlassung der Kolloidmühle; Herrn G. Induni und Herrn Dr. L. Wegmann für wertvolle Winke bei der Elektronen-

*) Aus der kritischen Teilchengrösse lässt sich die Wandenergie berechnen. Das Problem ist jedoch ziemlich komplex und wird in einer folgenden Arbeit II ausführlich diskutiert werden.

beugung. Besonderer Dank gebührt den Mechanikern unserer Werkstatt für die sorgfältige Ausführung der Röntgen- und Elektronenbeugungsausrüstung.

Literaturverzeichnis.

1) A. von Arx und W. Bantle: Helv. Phys. Acta **16**, 211 (1943).
2) A. von Arx und W. Bantle: Helv. Phys. Acta **17**, 298 (1944).
3) W. Bantle: Helv. Phys. Acta **15**, 373 (1942).
4) W. Bantle und Ch. Caflisch: Helv. Phys. Acta **16**, 235 (1943).
5) H. Baumgartner, F. Jona und W. Känzig: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **23**, 235 (1950).
6) H. Baumgartner: Helv. Phys. Acta **23**, 651 (1950).
7) H. Baumgartner: Helv. Phys. Acta **24**, 326 (1951).
8) F. W. C. Boswell: Proc. Phys. Soc. **64**, 465 (1951).
9) D. A. G. Bruggeman: Ann. Phys. **24**, 636 (1935).
10) G. Busch: Helv. Phys. Acta: **11**, 269 (1938).
11) G. Busch, W. Känzig und W. M. Meier: Helv. Phys. Acta **26**, 385 (1953).
12) M. H. Cohen: Phys. Rev. **84**, 369 (1951).
13) W. C. Elmore: Phys. Rev. **54**, 1092 (1938).
14) J. O. Halford und B. Pecherer: J. Chem. Phys. **6**, 571 (1938).
15) G. Induni: Helv. Phys. Acta **20**, 463 (1947).
16) J. H. Jeans: The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism (Cambridge University Press 1933, 5th Ed.) p. 398–400.
17) F. Jona: Diplomarbeit, Eidg.Techn. Hochschule, Zürich (1946) unveröffentlicht.
18) F. Jona: Helv. Phys. Acta **23**, 795 (1950).
19) W. Känzig: Phys. Rev. **87**, 385 (1952).
20) C. Kittel: Phys. Rev. **82**, 729 (1951).
21) K. Lichtenecker: Phys. Z. **27**, 115 (1926).
22) W. Lüdy: Helv. Phys. Acta **15**, 527 (1942).
23) T. Mitsui und J. Furuichi: Phys. Rev. **90**, 193 (1953).
24) H. Mueller: Phys. Rev. **57**, 829 (1940).
25) H. Mueller: Phys. Rev. **58**, 565 (1940).
26) W. Niesel: Ann. Phys. **10**, 336 (1952).
27) D. Polder und J. H. van Santen: Physica **12**, 257 (1946).
28) M. de Quervain: Helv. Phys. Acta **17**, 509 (1944).
29) F. Sekera: Koll. Zeitschr. **31**, 148 (1922).
30) G. Shirane, E. Sawaguchi und Y. Takagi: Phys. Rev. **84**, 476 (1951).
31) G. Shirane: Phys. Rev. **84**, 854 (1951).
32) G. Shirane: Phys. Rev. **86**, 219 (1952).
33) G. Shirane und Sadao Hoshino: Phys. Rev. **86**, 248 (1952).
34) J. West: Z. Krist **74**, 306 (1930).
35) W. Wiener: Phys. Z. **5**, 332 (1904).
36) E. A. Wood, W. J. Merz und B. T. Matthias: Phys. Rev. **87**, 544 (1952).
37) B. Zwicker: Helv. Phys. Acta **19**, 523 (1946).