

Dielektrizitätskonstanten regulärer Kristalle.

Von **S. Kyropoulos** in Göttingen*.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Von regulären Einkristallen, die in der Schmelze freiwachsend gezogen wurden, wurden die Dielektrizitätskonstanten nach der Starkeschen Methode bestimmt. Bisher wurden gemessen: LiF, NaF, NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ, RbCl, RbBr, RbJ sowie TlCl und TlBr. Die Zahlen weichen teilweise stark von den an Pulvern gemessenen Werten ab und zeigen zum Teil einen einfachen Parallelismus mit den Ionenradien.

Untersuchungen über die elektrische Polarität und speziell über die Atompolarisationen** haben in neuester Zeit in höherem Maße die Dielektrizitätskonstanten von Kristallen in den Vordergrund des Interesses gerückt. Daher sollen die Dielektrizitätskonstanten einiger regulärer Kristalle mitgeteilt werden, die früher im Zusammenhang mit ähnlichen Untersuchungen gemessen und jetzt, soweit Material vorlag, ergänzt wurden.

1. Kristallisationsverfahren. Ein Umstand, der die Messung der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Kristalle erstmalig ermöglichte, war die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Herstellung großer Einkristalle aus der Schmelze***. Auf diese Weise wurden auch solche Kristalle der Messung zugänglich, die bisher nur in kleinen natürlichen Individuen oder nur als Pulver erhältlich waren.

Da die Methode mit sehr einfachen Mitteln die Herstellung *frei* gewachsener Kristalle ermöglicht, hat sie zur Erzeugung des Ausgangsmaterials für die verschiedensten Messungen an Kristallen in neuerer Zeit erhöhte Beachtung gefunden. Sie sei daher hier kurz beschrieben.

Der Tiegel mit dem Schmelzgut wird auf einen Sockel aus feuerfestem Material in einen Ofen gesetzt. Als Tiegelmateriale bewähren sich Platin und auch Porzellan, als Öfen elektrische, nach oben hin dichter mit Chromnickel- bzw. Platindraht bewickelte, bei Einbettung des Heizrohres in gebrannte Magnesia. In der Höhe der Schmelzoberfläche wird die Ofentemperatur mittels Thermoelements gemessen und auf rund 150° über Schmelztemperatur eingestellt. Hierauf wird ein auf einer Schiene

* Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Braunschweig den 8. und 9. Februar 1930.

** Vgl. P. Debye, Polare Molekeln; ferner: Dipolmomente und chemische Struktur (Leipziger Vorträge 1929). Leipzig, S. Hirzel, 1929.

*** S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. 154, 308, 1926.

mit Mikrometertrieb beweglicher Kühler etwa 7 mm tief in die Schmelze gesenkt. Der Kühler (Fig. 1) besteht aus einem 160 mm langen, 0,3 mm wandstarken, unten rundgeschlossenen Platinrohr von 7 mm Durchmesser. Dieses Rohr ist in einen Messingblock mit Lufteintritts- und -austrittsrohr hart gelötet. Von diesem Block führt innen ein Kupferrohr bis nahe ans geschlossene Ende des Platinrohres. Der unten gut mit Asbest wärmeisolierte Ofen wird nach oben hin mit Glimmerplatten abgedeckt, so daß jederzeit eine kleine Öffnung zur Beobachtung freigelegt werden kann. Die Apparatur wird möglichst erschütterungsfrei aufgestellt. Nachdem der

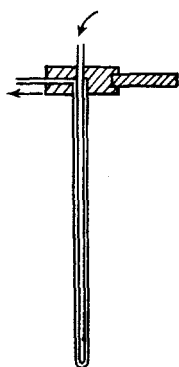


Fig. 1.

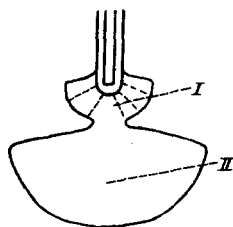


Fig. 2.

untergetauchte Kühlerteil ungefähr die Temperatur der Schmelze angenommen hat, läßt man langsam bis etwa 70° über Schmelztemperatur des betreffenden Salzes abkühlen und beginnt mittels eines Gebläses, dessen Luftstromstärke leicht regulierbar sein muß, durch den Kühler Luft zu blasen. Hierauf sieht man nach einigen Minuten die total reflektierende Grenze eines Halbsphärolithen (I, Fig. 2) um den Kühler. Nachdem jener mindestens etwa vierfachen Kühlerdurchmesser erreicht hat, wird er durch Drehen der Mikrometerschraube des Kühlers erschütterungsfrei so weit aus der Schmelze gehoben, daß sich seine Berührungsfläche mit der Schmelze etwa bis zum Durchmesser des Kühlerrohres verringert. Dies läßt sich nach einiger Übung hinreichend gut an der Reflexion erkennen. Vollständiges Herausheben und Wiedereinsenken des ersten Rundkristalls ist möglichst zu vermeiden. Da nunmehr die Wärmeableitung verschlechtert ist, ist der kühlende Luftstrom allmählich zu verstärken. Nachdem der jetzt wachsende Kristall (II, Fig. 2) die Größe von I erreicht hat, kann man ihn wieder bequem beobachten und bis etwa 7 mm vom Tiegelrand wachsen lassen. Hierauf wird auch II aus der Schmelze

gehoben und der Luftstrom abgestellt. Zur Vermeidung schroffen Temperaturwechsels wird der Ofen nach oben noch besonders gegen Strahlung abgedeckt und die Heizung *allmählich* verringert.

Soll die Kristallisation nur zur Vorreinigung des Materials dienen oder steht die Größe des zu ziehenden Kristalls im Vordergrund des Interesses, so empfiehlt sich allmähliches — eventuell maschinell bewirktes — kontinuierliches Herausheben von Kristall II und es genügt, den Kristall I in etwa 15 Minuten und II in etwa 1 Stunde wachsen zu lassen. Die besten Kristalle wurden bei einer Wachstumsdauer von einigen Stunden erhalten. Große Luftströmungsgeschwindigkeit bei hoher Ofentemperatur ist hierbei günstig.

Wählt man die Eintauchtiefe des Kühlers möglichst gering, so erhält man naturgemäß weniger Kristallisationskerne am Kühler. Läßt man I ziemlich groß wachsen, so wächst wie bei geringer Eintauchtiefe des Kühlers die Wahrscheinlichkeit, daß beim Herausheben von I nur ein einziger Kristall mit der Schmelze in Berührung bleibt und mithin II zum Einkristall wird. Demgegenüber stehen wachsende Gefahr des Loslösens von I vom Kühler und Verringerung der Kühlwirkung bzw. Erschwerung der Sicht. Da die tiefste Stelle des Kühlers bevorzugt gekühlt wird, so sind auch Kernbildung und -wachstum dort bevorzugt.

Den beschriebenen Verhältnissen liegen die Annahme eines oberen Tiegeldurchmessers von etwa 6 cm zugrunde und Meßzwecken entsprechende Ausmaße des zu züchtenden Kristalls. Je nach Zweck und Mitteln ist die Methode bezüglich Materials und Anordnung anpassungsfähig. Von solchen Varianten seien nur Luftkühlung durch Anblasen an Kühlrippen des Tauchkühlers, Wasserkühlung, Festklemmen eines Ausgangskristalls und Variation des Kühlermaterials angedeutet.

Das Interessengebiet, welches die Ausbildung der Methode veranlaßte und sich auf die Untersuchung der fertigen Kristalle beschränkte, war bisher für Ausführungsform und Anwendung der Methode begrenzend. Da indessen ein wesentliches Merkmal der Methode *freies*, anderweitig unbeeinflusstes Kristallwachstum von *einer* Stelle aus ist, so eignet sie sich auch zur Untersuchung von Erscheinungen des Kristallwachstums selbst. Dies gilt besonders für Untersuchungen des Einflusses, den das Substrat, auf dem der Kristall wächst, auf dessen Orientierung ausübt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Grenzschmierung stellten Hardy und Nottage* einen über zahlreiche Molekülschichten,

* W. B. Hardy und M. Nottage, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 209, 1928.

in der Größenordnung von 1000, hinreichenden Einfluß des metallischen Wandmaterials auf die Orientierung bei Fettsäuren fest.

Die beschriebene Kristallisationsmethode läßt sich mit Leichtigkeit derartigen Untersuchungszwecken anpassen durch Anbringung von Einkristallen am Ende des Tauchkühlers unter freier Wahl von Material und Kristallfläche, an der sich das Wachstum aus der Schmelze vollziehen soll. Hiermit eröffnet sich ein weites Feld zur Untersuchung der Kraftfelder der verschiedensten Stoffe.

2. *Dielektrizitätskonstanten.* Die Messungen der Dielektrizitätskonstante der Kristalle wurden nach dem Prinzip von Starke* ausgeführt. D. h. im allgemeinen wurde die Zusammensetzung von Benzol-Äthylenchloridgemischen so lange variiert, bis eingebrachte Kristalle die Kapazität des Meßkondensators nicht mehr veränderten. In einigen Fällen wurde das vereinfachte graphische Verfahren nach F. Schmidt** angewandt.

Als Meßanordnung dienten teilweise die früher*** bei Bestimmung der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten benutzten, ungedämpften Schwingungskreise der Wellenlänge von etwa 350 m. Teilweise wurde auch die Anordnung von Nernst benutzt, wobei sich als Wechselstromquelle ein Fordinduktor bei sorgfältiger Instandhaltung der Unterbrecherkontakte gut bewährte.

Die Messungen sind bezogen auf die Dielektrizitätskonstante des Benzols $\epsilon_{130} = 2,228$. Auf Grund dieser wurden die Dielektrizitätskonstanten der übrigen Meßflüssigkeiten bestimmt und jeweils als Mittel zahlreicher Messungen benutzt. Die Flüssigkeiten wurden in der für optische Messungen üblichen Weise gereinigt und getrocknet.

In der Tabelle sind neben den Dielektrizitätskonstanten der Kristalle die Radien ihrer Ionen nach V. M. Goldschmidt**** aufgeführt. Vergleicht man nach Goldschmidts Bezeichnungsweise „kommensurable Kristalle“ miteinander, so zeigt sich weitgehend näherungsweise Additivität für die Dielektrizitätskonstanten, soweit die näherungsweise Konstanz der Ionenradien besteht, auf die Goldschmidt (l. c. S. 262) hinweist und soweit die Ionenpolarisation (Ionendeformation im Sinne von K. Fajans und H. G. Grimm) gering bleibt. Dies gilt beispielsweise für NaCl, NaBr, KCl und RbCl mit ihren edelgasnahen Ionen. Als Gegenstück sei auf die Dielektrizitätskonstante der Thalliumhalogenide mit dem edelgasfernen

* H. Starke, Wiedemanns Ann. **60**, 629, 1897.

** F. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **64**, 713, 1921.

*** S. Kyropoulos, ZS. f. Phys. **40**, 507, 1926.

**** V. M. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. **25**, 253, 1929.

Tabelle I. Dielektrizitätskonstanten regulärer Kristalle.

Kristall	DEK bei etwa 19°	Ion	Ionenradius Å
Li F*	10,0	F	1,33
Na F*	6,00	Cl	1,81
Na Cl	6,36	Br	1,96
Na Br	6,39	J	2,20
K Cl	4,94	Li	0,78
K Br	4,87	Na	0,98
K J*	5,58	K	1,33
Rb Cl	4,95	Rb	1,49
Rb Br*	4,87		
Rb J*	5,58		
Tl Cl	34,7	Tl	1,49
Tl Br	32,7		
	ϵ gem. (J.)		ϵ ber. (L. u. R.)
Tl Cl	46,9		50
Tl Br	53,8		61

Meßflüssigkeiten	DEK
Benzol (18°)	2,288
Äthylbromid (19°)*	4,87
Äthylchlorid (19°)*	10,6
Aceton (20°)	21,50
Nitrobenzol (25°)	36,42

* bedeutet Messung nach der Methode von Nernst.

Tl-Ion hingewiesen. Bei gleichen Ionenradien für Rb und Tl beträgt die Dielektrizitätskonstante des RbCl 4,95, die des TlCl hingegen 34,7, was auf einen starken polarisierenden Einfluß des Tl auf das Anion hinweist.

An anderer Stelle† wurden die Voraussetzungen für die näherungsweise Additivität von Dielektrizitätskonstanten aufgewiesen. Unter diesen stehen an erster Stelle annähernde Gleichheit der Molekularvolumina und annähernd fehlende gegenseitige Beeinflussung, d. h. Polarisation. Zu der weitgehenden Erfüllung dieser Voraussetzungen in einigen der tabellierten Beispiele gesellt sich noch der für die Additivität der Dielektrizitätskonstante *selbst* (zum Unterschied von den Molekular- bzw. Atom-polarisationen) günstige Umstand, daß die in Frage kommenden Dielektrizitätskonstanten in einem Gebiet liegen, in dem sich die Funktion $\epsilon - 1/\epsilon + 2$ besonders gut durch eine Gerade approximieren läßt. Als

† S. Kyropoulos, ZS. f. wiss. Photogr., Schaumfestschrift 1930.

Folge davon ist eine besonders gut angenäherte Additivität der Dielektrizitätskonstante von Mischkristallen solcher Komponenten zu erwarten.

Die Zahlen selbst zeigen zum Teil starke Abweichungen von solchen, die an Pulvern gemessen wurden. Am stärksten sind diese Abweichungen bei den Thalliumhalogeniden, deren Werten Vergleichsdaten aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (1928) gegenübergestellt wurden. Die ϵ -Werte für TlCl und TlBr wurden graphisch auf Grund von Messungen in Aceton und Nitrobenzol gewonnen und sind jedenfalls bestimmt kleiner als ϵ für Nitrobenzol. Die wesentlich höheren an gepreßten Pulvern gemessenen Werte dürften ihre Erklärung in dem gewählten Preßverfahren finden.

Einige der Kristalle stellte mir Herr Prof. Pohl freundlichst zu Meßzwecken zur Verfügung.

Die Messungen sollen im Sinne systematischen Kristallaufbaues ergänzt werden.
