

noch nicht hoch genug, um den vollendeten Übergang zu zeigen. Wenn eine Extrapolation gestattet ist, so erhält man aus der Parallelverschiebung eine effektive Masse von 0,14 m für die freien Elektronen.

Die Bestimmung der Grundabsorption dürfte also ein geeignetes Verfahren sein, um — über elektrische Messungen hinaus — die Reinheit einer Schmelze zu beurteilen. Diese Möglichkeit wird z. Zt. in weiteren Versuchen geprüft.

Eine Untersuchung derselben Proben auf Trägerlebensdauer und Versetzungen nach der Ätzgrübchen-Methode ist im Gange. Vorläufige Messungen ergeben, daß die Volumen-Trägerlebensdauer mit wachsender Dotierung um Größenordnungen abnimmt. Grund-

absorption und Rekombinationsgeschwindigkeit laufen demnach nicht parallel.

Die Verfasser danken dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. J. JAUMANN, für die stetige Förderung der Untersuchung, ferner Herrn Prof. Dr. K. SEILER für sein Interesse an der Problemstellung und für seine Unterstützung bei der Beschaffung des stufendotierten Kristalls. Der Dank der Verfasser gilt ferner der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg, für die Herstellung des Kristalls, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Meßgeräten.

Das dielektrische Verhalten der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typus

Von S. HAUSSÜHL

Mineralogisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 12 a, 445—447 [1957] ; eingegangen am 25. März 1957)

Für unsere Untersuchungen der Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften von den Eigenschaften der Gitterbausteine wurden u. a. auch neue Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) der isotypen Kristallreihe der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typus erforderlich, weil die bisher zugänglichen Werte anderer Autoren nicht vollständig sind und außerdem nicht die gewünschte Genauigkeit besitzen.

Die allgemeinere Bedeutung der Kenntnis des dielektrischen Verhaltens kommt in einer großen Zahl von Korrelationen zum Ausdruck, die zwischen DK und dem gesamten Komplex der Gitterschwingungen bestehen. Von speziellem Interesse für uns ist die Aufklärung der Beziehungen zwischen Molpolarisation und anderen physikalischen Eigenschaften.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sollen einen Beitrag zu diesem Problemkreis liefern.

Meßmethode

Die DK-Messungen wurden mit einem Kompensationsmeßgerät in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 20 MHz und in einem Temperaturbereich von 20 bis 110 °C durchgeführt. Die Meßzelle war zylindrisch ausgebildet und besaß einen Durchmesser von 20,5 mm.

Zur Messung gelangten nur Einkristalle bester optischer Güte, die nach dem Verfahren von NACKEN und KYROPOULOS aus sehr reinen Ausgangssubstanzen hergestellt worden waren. Die Verwendung von Einkristallen gewährleistet eine fast ideale chemische Zusammensetzung der Meßobjekte. Ferner bleiben damit Fehlergebnisse soviel wie ausgeschlossen, die man bei Messungen mit Pulvern infolge Oberflächenstöreffekten kaum vermeiden kann. Die Kristalle wurden auf der Drehbank in Scheiben von 20,5 mm Durchmesser geschnitten und dann von Hand planparallel geschliffen. Die Behandlung der hygroskopischen Materialien er-

folgte in einem Trockenkasten bzw. unter scharf getrocknetem Petroleum und Benzin. Die Dicke der Meßobjekte lag zwischen 1 und 3 mm.

Es ergab sich die Notwendigkeit, die Elektroden während der Messung mit einer Kontaktflüssigkeit zu benetzen. (Bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit wurde natürlich ohne Kontaktflüssigkeit gearbeitet.) Aus dem Verlauf der Meßwerte in Abhängigkeit von den DK-Werten verschiedener Kontaktflüssigkeiten konnte dann auf graphischem Wege die DK der Kristalle mit einer unter 1% gelegenen Fehlerbreite bestimmt werden. Allerdings war hierzu erforderlich, das Volumen der Kontaktflüssigkeit in der Meßzelle so gering wie möglich zu halten. Dieses Volumen hat bei den vorliegenden Messungen weniger als 10/100 des Volumens der Meßobjekte betragen. Die Eichung der Meßzelle geschah mit den Standardflüssigkeiten:

Cyclohexan	DK	2,023—0,0016	(<i>t</i> —20)
Benzol	DK	2,284—0,002	(<i>t</i> —20)
Chlorbenzol	DK	5,708—0,017	(<i>t</i> —20)
Äthylchlorid	DK	10,65—0,058	(<i>t</i> —20)

(*t* in Celsiusgraden)

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Von den 16 in Betracht kommenden Alkalihalogeniden konnten alle außer Lithiumjodid und Rubidiumfluorid gemessen werden. Die DK von LiJ und RbF ließen sich aber in ausreichender Genauigkeit aus den Gesetzmäßigkeiten im Verlauf der Molpolarisation bei den übrigen Gliedern der Reihe ermitteln. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

DK	Li	Na	K	Rb
F	8,90	5,10	5,46	6,48
Cl	11,95	5,87	4,85	4,92
Br	13,25	6,38	4,89	4,87
J	16,85	7,26	5,09	4,94

Tab. 1. Die Dielektrizitätskonstanten der Alkalihalogenide.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Eine außerhalb der Fehlerbreite von 1% gelegene Änderung der Werte infolge Frequenzabhängigkeit oder Temperaturabhängigkeit konnte in den angegebenen Bereichen nicht beobachtet werden. In den Tab. 2 und 3 stehen die aus den gemessenen DK mit der LORENTZ-LORENZ-Formel ($MP = \mathcal{M}(\epsilon - 1)/\rho(\epsilon + 2)$; ϵ DK, \mathcal{M} Molekulargewicht, ρ Dichte) berechneten Molpolarisationen MP bzw. deren Differenzen ΔMP .

Die Tab. 4 und 5 zeigen die Differenzen der aus optischen Daten¹ bestimmten Molrefraktionen MR und der hier bestimmten Molpolarisationen MP für lange Wellen bzw. deren Verhältnis zu MP. In Tab. 6 und 7 sind schließlich Molpolarisationen und dynamische elastische Konstanten c_{11} der Alkalihalogenide gegenübergestellt.

MP cm ³	Li	Na	K	Rb
F	7,123	8,638	13,75	17,37
Cl	16,04	16,72	21,075	24,505
Br	20,125	20,65	24,45	27,79
J	27,35	27,60	30,68	33,95

Tab. 2. Die Molpolarisationen der Alkalihalogenide.

ΔMP cm ³	(Na-Li)	(K-Na)	(Rb-K)	
F	1,515	5,112	3,617	
Cl	0,68	4,355	3,43	
Br	0,525	3,80	3,34	
J	0,25	3,08	3,27	
	Li	Na	K	Rb
(Cl-F)	8,917	8,082	7,325	7,135
(Br-Cl)	4,085	3,93	3,375	3,285
(J-Br)	7,225	6,95	6,23	6,16

Tab. 3. Die Differenzen der Molpolarisationen.

MP-MR cm ²	Li	Na	K	Rb
F	4,786	5,622	8,591	10,63
Cl	8,451	8,203	10,299	11,956
Br	9,565	9,09	10,47	12,01
J	11,37	10,53	10,93	12,24

Tab. 4. Die Differenzen zwischen Molpolarisation und Molrefraktion (Nap-Linie).

$\frac{MP-MR}{MP}$	Li	Na	K	Rb
F	0,671	0,651	0,625	0,611
Cl	0,527	0,49	0,486	0,487
Br	0,475	0,44	0,428	0,432
J	0,416	0,382	0,356	0,361

Tab. 5. Die relativen Differenzen $(MP-MR)/MP$.

$\frac{MP}{c_{11}}$ cm ³ 10 ¹¹ erg/cm ³	Li	Na	K	Rb
F	7,123 11,35	8,638 9,71	13,75 6,58	17,37 5,7
Cl	16,04 4,94	16,72 4,93	21,075 4,08	24,505 3,645
Br	20,125 3,94	20,65 4,02	24,45 3,49	27,79 3,185
J	27,35 2,85	27,60 3,035	30,68 2,775	33,95 2,585

Tab. 6. Obere Reihe: Molpolarisationen.
Untere Reihe: Elastische Konstanten c_{11} .

$c_{11} \cdot MP$ 10 ¹² erg	Li	Na	K	Rb
F	8,10	8,39	9,06	9,90
Cl	7,93	8,26	8,62	8,94
Br	7,92	8,31	8,54	8,85
J	7,80	8,37	8,51	8,78

Tab. 7. Die Produkte $c_{11} \cdot MP$.

Aus den Tabellen ist folgendes abzulesen:

1. Die Molpolarisationen nehmen in den Reihen mit festem Kation bzw. Anion mit steigendem Ionenradius des variablen Partners ausnahmslos zu (Tab. 2). Eben- dies wird bekanntlich auch bei den aus optischen Daten bestimmten Molrefraktionen beobachtet². Die Differenzen ΔMP dieser Reihen fallen aber mit zunehmendem Radius des variablen Ions im Gegensatz zum Verhalten der Molrefraktionen (Tab. 3).

2. Die Molpolarisationen setzen sich keinesfalls aus konstanten Ionenpolarisationen additiv zusammen. Vielmehr zeigt sich, daß — weit mehr noch als bei den optischen Molrefraktionen — außer den Polarisierbarkeiten der Ionen weitere Beiträge zur Molpolarisation ins Spiel kommen. Vor allem macht sich die bei längeren Wellen einsetzende Polarisation bemerkbar, die aus der Verschiebung der beiden Teilgitter der Kationen und Anionen im elektrischen Feld resultiert. Der Anteil dieser Effekte zur Molpolarisation MP ist aus den Tab. 4 und 5 zu ersehen. Die wechselnde Beeinflussung der Polarisierbarkeit der Ionen beim Übergang zu anderen Partnern im Kristallverband und die

¹ K. SPANGENBERG, Z. Kristallogr. **57**, 519 [1923].

² K. SPANGENBERG, Z. Kristallogr. **57**, 517 ff. [1923].

dabei sich ändernden Deformationsverhältnisse der Elektronenhüllen treten bei diesen Differenzen natürlich zurück. Bemerkenswert ist, daß der prozentuale Anteil dieser Beiträge (Tab. 5) in den Reihen mit jeweils festem Anion nahezu konstant ist.

3. Es existieren lineare Beziehungen zwischen den Differenzen der Molpolarisationen der Glieder je zweier Reihen mit festem Kation oder Anion in derselben Weise, wie diese von SPANGENBERG und Schülern^{2, 3, 4} an den optischen Molrefraktionen der Alkalihalogenide, Erdalkalichalkogenide und Alaune gefunden wurden. Diese Beziehungen konnten von SPANGENBERG und vom Verfasser auch für die elastischen Konstanten der Alkalihalogenide nachgewiesen werden. Besonders gut erfüllt sind diese Relationen bei den Reihen der Li- und Na-Salze einerseits und bei den Reihen der K- und Rb-Salze andererseits (Tab. 3). Die engere Verwandtschaft in diesen Reihen tritt auch bei vielen anderen physikalischen Eigenschaften in Erscheinung. z. B. beim elastischen Verhalten.

4. Die aus den ultraroten Eigenfrequenzen bisher berechneten DK und Molpolarisationen liegen in allen Fällen niedriger als die experimentellen Werte⁵.

5. Es finden sich Korrelationen zu einer Reihe anderer physikalischer Eigenschaften. Neben dem Zusammenhang mit Gitterenergie und Dichte ist besonders hervorzuheben der gleichsinnige Gang der Molpolarisation mit den reziproken elastischen Konstanten. Sehr

eindrucksvoll kommt dieser Sachverhalt zum Ausdruck beim Vergleich der Molpolarisationen mit den dynamischen elastischen Konstanten c_{11} . Letztere wurden unlängst vom Verfasser bei allen Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typus bestimmt⁶. Aus Tab. 7 ist zu entnehmen, daß die Produkte $c_{11} \cdot MP$ bei den Alkalihalogeniden nur wenig variieren und im übrigen in den Reihen mit festem Kation bzw. Anion mit wachsendem Ionenradius des jeweiligen Partners abnehmen bzw. zunehmen. Nur NaBr und NaJ weichen ganz geringfügig von diesem Verlauf ab. Die Produkte $c_{11} \cdot MP$ haben die Größenordnung und die Dimension der Gitterenergie, wie man es auch aus allgemeineren theoretischen Betrachtungen erwarten muß. Es ist anzunehmen, daß den hier vorliegenden Gesetzmäßigkeiten im dielektrischen und elastischen Verhalten der Alkalihalogenide eine auch für andere Kristallgruppen gültige Bedeutung zukommt*.

Analoge Untersuchungen an der großen isotypen Reihe der Alaune sowie an Kristallen mit CsCl-Struktur und an einigen Kristallgruppen mit geringerer Symmetrie sind im Gange.

Die Messungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Herrn Prof. SPANGENBERG gewährten Sachbeihilfe in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Prof. SPANGENBERG ist der Verfasser für viele freundliche Förderung sehr zu Dank verpflichtet.

³ M. HAASE, Z. Kristallogr. **65**, 509 [1927].

⁴ K. WENDEKAMM, Z. Kristallogr. **85**, 169 [1933].

⁵ Handb. d. Physik, GEIGER-SCHEEL, **XXIV**, II, 647 [1933], Springer-Verlag.

⁶ Siehe bei K. SPANGENBERG, Naturw. **43**, (H. 17), 394 [1956].

* Eine ausführlichere Diskussion der Beziehungen zwischen Elastizität und dielektrischem Verhalten wird in Kürze in anderem Zusammenhang mitgeteilt.

BESPRECHUNG

Structure Reports for 1940—1941. Vol. 8. Von A. J. C. WILSON, N. C. BAENZIGER, J. M. BLIJVOET und J. MONTEATH ROBERTSON. Verlag N. V. A. Oosthoek's Uitgevers MIJ, Utrecht. VIII, 348 S. mit mehreren Abb.; Preis geb. 80,— Dutch florins.

Mit dem vorliegenden Band 8 der Structure Reports ist der Anschluß an die Strukturberichte, die die Kristallstrukturbestimmungen bis zum Jahre 1939 referierten, gewonnen. Das Gesamtwerk berichtet also in seinen 13 Bänden jetzt lückenlos über 38 Jahre kristallstruktureller Forschung. — Die Tatsache, daß die Seitenzahl des Bandes wenig mehr als die Hälfte der Seitenzahl des Reports für 1950 beträgt, entspricht dem Rückgang des Umfangs der Forschung in den Kriegsjahren. Dennoch scheint der Anteil der Grundlagenforschung nicht wesentlich gesunken zu sein. Als Beispiele seien erwähnt, die Bestimmung der Hochtemperaturstruktur des Thalliums, die Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten und die Behandlung einiger verwickel-

ter Komplexverbindungen. Die Referate sind, soweit man von Stichproben verallgemeinern darf, und wie es im Hinblick auf die bewährten Herausgeber und Referenten nicht anders zu erwarten ist, wieder zuverlässig und vollständig. — Zum Schluß noch einige Leserwünsche. Es wäre vorteilhaft, wenn *alle* Gewichtsprozentangaben in Atomprozent umgerechnet würden und die Gewichtsprozent als zulässige Zusatzaussage angegeben würden. — Die Faltungsoperation erlaubt die Angabe einer Struktur in einer geschlossenen Formel, die in einfacher Weise in die Zellamplitude umgeschrieben werden kann. Auf diese Weise könnte der Faktorzerfall der Amplitude bereits in der Strukturformel zum Ausdruck gebracht werden. — Da in der Praxis eine indizierte Vermessung einer Pulveraufnahme einer Phase von großem Nutzen ist, wäre ein Hinweis über das Vorhandensein einer solchen Tabelle in der Originalarbeit von Nutzen. —

K. SCHUBERT, Stuttgart.