

Aus der Anordnung der Schwerpunkte von SO_4^2- und $(\text{NH}_3)_2\text{Ag}$ -Gruppen in den Ebenen (100) und (001) ergibt sich für F_{11} und F_{33} kein wesentlicher Unterschied. Man kann hier also näherungsweise $F_{11} = F_{33}$ setzen und erhält:

$$c_{11}/c_{33} \approx c/a.$$

c/a ist etwa 0,76, c_{11}/c_{33} experimentell etwa 0,80. Die Differenz dieser Werte ist in Anbetracht der modellmäßigen Vereinfachungen überraschend gering.

Bei Kristallen mit asymmetrischen Bausteinen zeigen diejenigen elastischen Konstanten, die wesentlich mit der Querkontraktion verknüpft sind, also c_{12} , c_{23} und c_{13} , verhältnismäßig hohe Werte. Wegen der gestreckten $(\text{NH}_3)_2\text{Ag}$ -Gruppen sind daher auch bei der vorliegenden Kristallart die relativ hohen c_{12} und c_{13} verständlich. Bei derartigen Kristallen findet man ferner eine besonders starke Abweichung von den CAUCHY-Relationen im oben genannten Sinne eines Überwiegens der Konstanten c_{12} und c_{13} über c_{66} und c_{44} . (Die CAUCHY-Relationen lauten hier $c_{12} = c_{66}$ und $c_{13} = c_{44}$.)

Die dielektrischen Eigenschaften in den elektrischen Hauptrichtungen kann man näherungsweise mit der CLAUSIUS-MOSOTTI-Formel beschreiben:

$$\text{MV} \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} = (\text{MP})_i.$$

Dabei bedeuten ε_i und $(\text{MP})_i$ die in der durch den Index i gekennzeichneten Hauptrichtung gültigen Dielektrizitätskonstanten und Molpolarisationen. In einer anderen Untersuchung über das dielektrische Verhalten bei den Alkalihalogeniden⁴ sowie auch bei den Alaunen ergab sich, daß das Produkt aus Molpolarisation und der elastischen Konstanten c_{11} innerhalb der isotopen Reihen nur wenig variiert. Diese Regel wird wohl in entsprechender Weise auch bei anisotropen Kristallen in gewissen Grenzen gelten sowohl für verschiedene Glieder einer isotopen Reihe als auch für verschiedene Rich-

tungen desselben Kristalls. Bei $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3$ müßte demnach

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} / \frac{\varepsilon_3 - 1}{\varepsilon_3 + 2} = \frac{(\text{MP})_1}{(\text{MP})_3} \approx c_{33}/c_{11} \quad \text{sein.}$$

Aus den gemessenen Werten erhält man

$$(\text{MP})_1/(\text{MP})_3 \approx 1,12;$$

c_{33}/c_{11} dagegen ist etwa 1,25. Auch hier findet man also zummindest eine qualitative Bestätigung der einfachen Modellvorstellungen. Die beobachtete Doppelbrechung ($n_3 - n_1$) fügt sich ebenfalls gut in diese Be- trachtungen.

Nach den bisherigen Kenntnissen über das Verhalten der Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und der thermo-elastischen Konstanten bei anisotropen Kristallen ist zu erwarten, daß $\alpha_1 > \alpha_3$ und $T_{11} < T_{33}$ ist. Die Messungen ergaben aber in beiden Fällen das Gegen- teil. Dies drückt eine mit steigender Temperatur bevor- zugt zunehmende Lockerung der Bindung in Richtung [001] aus. Im Vergleich zu anderen Kristallarten ist hier also eine ausgeprägte Neigung zur Isotropisierung bei höherer Temperatur vorhanden. Die Ursache dieser Erscheinung muß im Schwingungsverhalten der NH_3 -Gruppen gesucht werden. Es ist anzunehmen, daß die Amplituden der thermischen Schwingungen dieser Bau- steine bei höheren Temperaturen auch endliche Kompo- nenten in Richtung [001] aufweisen; dadurch wird die stärkere thermische Ausdehnung sowie die in T_{33}/T_{11} ausgedrückte Bindungslockerung in Richtung [001] her- vorgerufen.

Der Verfasser dankt dem Direktor des Mineralogischen Institutes der Universität Tübingen, Herrn Prof. Dr. W. v. ENGELHARDT, und der Deutschen For- schungsgemeinschaft für die Ermöglichung dieser Untersuchung.

⁴ S. HAUSSÜHL, Z. Naturforschg. 12a, 445 [1957].

Kapazitätsmessungen an der Grenzfläche Silicium-Elektrolyt

Von K. BÖKE

Zentrallaboratorium Hamburg der
Allgemeinen Deutschen Philips Industrie GmbH
(Z. Naturforschg. 15 a, 550—551 [1960]; eingegangen am 13. April 1960)

Von HARTEN¹ wurde die Oberflächenleitung von Si-Proben untersucht, die sich in einem Elektrolyten befanden. Das Oberflächenpotential konnte durch verschiedene Elektrolytspannungen variiert werden. Dabei zeigte sich in der hier als Sperrichtung (d. h. p-Si negativ, n-Si positiv) bezeichneten Polung eine Abweichung vom zu erwartenden Kurvenverlauf, aus der HARTEN folgerte, daß sich statt einer Inversionsschicht eine reguläre Sperrschicht ausbildet.

Ein Beweis dieser Folgerung mit Kapazitätsmessun- gen, unter Benutzung des quantitativen Zusammenhangs

$$1/C^2 = f(U),$$

war zu unsicher. Deshalb wurde, in der in Abb. 1 dar- gestellten Anordnung, folgender qualitativer Effekt be- nutzt:

Bringt man hinreichend dünne Proben in den Elektrolyten, so kann man erwarten, daß bei genügend hoher Sperrspannung sich beide Sperrsichten in der Mitte treffen. Bei dieser Spannung wird der eingetauchte Teil der Probe elektrisch abgequetscht bzw. durch hohen Bahnwiderstand elektrisch unwirksam. Wegen der star- ken Verkleinerung der Sperrsichtfläche muß somit die differentielle Kapazität sprungartig auf einen kleinen Wert sinken (Abb. 2).

Als Bestätigung für die Richtigkeit dieser Vorstellung konnte folgende Überlegung dienen:

Taucht man eine Probe konstanter Dicke und Breite verschieden tief in den Elektrolyten ein, so müssen sich vor dem Abquetschen verschiedene Kapazitäten ergeben,

¹ H.-U. HARTEN, unveröffentlichte Mitteilung.

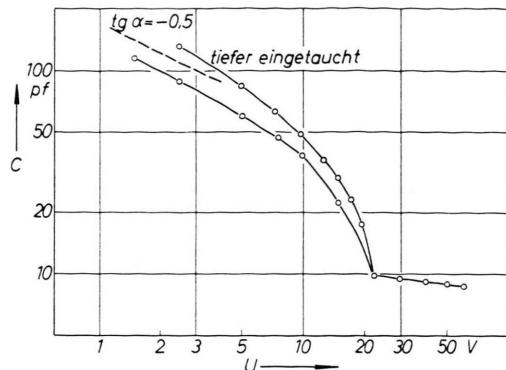
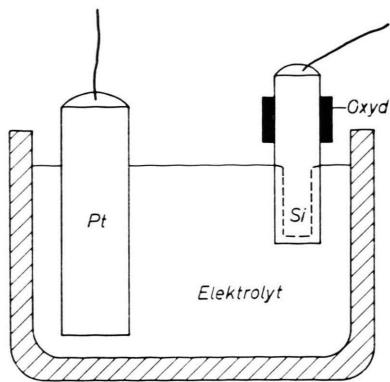


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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 digitized 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.



Leitungs-typ	spez. Widerstand Ohm cm	Dicke der Probe (μ)	errechnete doppelte Sperrsicht-dicke bei der Sprungspannung (μ)
n	270	70—90	90
n	1200	250—300	270
n	6760	180—220	200
n	300	40—80	55
p	3000	200—240	200

Tab. 1.

da die wirksamen Flächen verschieden groß sind. Nach dem Abquetschen ist die Fläche jedoch nur durch den

Probenquerschnitt gegeben, der aber in jeder Höhe gleich groß ist. Also müssen nach dem Sprung alle Kapazitäten gleich groß sein, unabhängig von der Ein-tauchtiefe der Probe. Die Messungen bestätigen diese Überlegung, wie Abb. 2 zeigt.

Das Ergebnis der Messungen lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

I. Das Auftreten des Kapazitätssprunges beweist die Existenz einer regulären Sperrsicht im sogenannten „Sperrbereich“.

II. Aus dem Spannungswert, bei dem der Kapazitätssprung erfolgt, kann geschlossen werden, daß praktisch die gesamte angelegte Spannung über der Sperrsicht abfällt (s. Tab. 1).

Für die Durchführung der Messungen möchte ich Frl. G. BRAUER herzlich danken.

Azeotropism and Dielectric Behaviour

By C. V. SURYANARAYANA and K. M. SOMASUNDARAM

Physico-chemical laboratory, Annamalai University,
Annamalainagar, South India

(Z. Naturforschg. 15 a, 551—552 [1960]; eingeg. am 29. Dezember 1958)

Azeotropism has been an interesting and yet a difficult phenomenon to explain physico-chemically. Several workers tackled the problem of azeotropism. Recent studies by VENKATESWARLU and SRIRAMAN¹ of the diamagnetism of seventeen azeotropic binary liquid mixtures show that in almost all cases an additive law is obeyed even at the azeotropic concentration. They conclude that magnetic data are not affected by the azeotropic nature of the mixtures.

One may have to agree with COULSON² that thermodynamic treatment is of little practical use in connection with the theory of azeotropism. It is reasonable to presume that at the azeotropic concentration the internal pressure of the solution may show a characteristic behaviour. Since COOMBER³ and McC. LEWIS⁴ indicated a relationship between internal pressure and dielectric constant we were led to look for a possible relationship between dielectric constant and azeotropism.

For measuring the dielectric constant, a „Dekameter type DKO3“ of the Wissenschaftlich-Technische Werkstätten was used at a fixed frequency of 1.8 Mc/S, with the temperature of the cell controlled at 35 °C with HÖPPLER's ultra-thermostat. The accuracy of the instrument ranges between ± 0.3 to 0.5%. The systems investigated were 1-propanol-water, 2-propanol-water, 1-propanol-nitromethane, 2-propanol-nitromethane, 1-butanol-1-butylacetate, methanol-benzene, methanol-toluene, methanol-carbonetetrachloride, 1-propanol-carbonetetrachloride, 1-propanol-benzene, 1-propanol-toluene, 2-propanol-benzene, 2-propanol-toluene, 2-propanol-cyclohexane, and 2-Propanol-carbonetetrachloride.

A plot of dielectric constant versus composition for each system results in a continuous curve falling off rapidly and non-linearly without any characteristic indication of azeotropism. Azeotropism seems to be not related to any special adjustment of intermolecular forces between any two molecules, but is definitely a

¹ K. VENKATESWARLU and S. SRIRAMAN, Bull Chem. Soc., Japan 31, 211 [1958].

² E. A. COULSON and E. F. G. HERINGTON, Nature, Lond. 158, 198 [1946]; J. Chem. Soc. 1947, 597.

³ D. I. COOMBER, Trans. Faraday Soc. 35, 304 [1939].

⁴ W. C. McC. LEWIS, Phil. Mag. 28, 104 [1914].