

Aus der Anordnung der Schwerpunkte von  $\text{SO}_4$ - 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:

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

Dabei bedeuten  $\varepsilon_i$  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 Alkalihalogeniden<sup>4</sup> sowie auch bei den Alaunen ergab sich, daß das Produkt aus Molpolarisation und der elastischen Konstanten  $c_{11}$  innerhalb der isotypen Reihen nur wenig variiert. Diese Regel wird wohl in entsprechender Weise auch bei anisotropen Kristallen in gewissen Grenzen gelten sowohl für verschiedene Glieder einer isotypen Reihe als auch für verschiedene Rich-

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

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

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 zumindest eine qualitative Bestätigung der einfachen Modellvorstellungen. Die beobachtete Doppelbrechung ( $n_3 - n_1$ ) fügt sich ebenfalls gut in diese Betrachtungen.

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 Gegenteil. Dies drückt eine mit steigender Temperatur bevorzugt 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  $\text{NH}_3$ -Gruppen gesucht werden. Es ist anzunehmen, daß die Amplituden der thermischen Schwingungen dieser Bausteine bei höheren Temperaturen auch endliche Komponenten in Richtung [001] aufweisen; dadurch wird die stärkere thermische Ausdehnung sowie die in  $T_{33}/T_{11}$  ausgedrückte Bindungslockerung in Richtung [001] hervorgerufen.

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

<sup>4</sup> S. HAUSSÜHL, Z. Naturforsch. **12 a**, 445 [1957].

## Kapazitätsmessungen an der Grenzfläche Silicium-Elektrolyt

Von K. BÖKE

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

VON HARTEN<sup>1</sup> 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 Kapazitätsmessungen, unter Benutzung des quantitativen Zusammenhangs

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

war zu unsicher. Deshalb wurde, in der in Abb. 1 dargestellten Anordnung, folgender qualitativer Effekt benutzt:

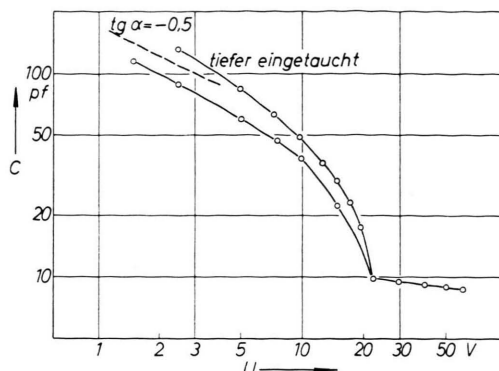
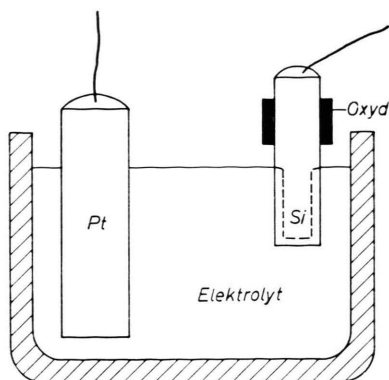
Bringt man hinreichend dünne Proben in den Elektrolyten, so kann man erwarten, daß bei genügend hoher Sperrspannung sich beide Sperrschichten in der Mitte treffen. Bei dieser Spannung wird der eingetauchte Teil der Probe elektrisch abgequetscht bzw. durch hohen Bahnwiderstand elektrisch unwirksam. Wegen der starken Verkleinerung der Sperrschichtfläche muß somit die differentielle Kapazität sprunghaft 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,

<sup>1</sup> H.-U. HARTEN, unveröffentlichte Mitteilung.





Leitungs- typ	spez. Widerstand Ohm cm	Dicke der Probe ( $\mu$ )	errechnete dop- pelte Sperrschicht- dicke bei der Sprungspannung ( $\mu$ )
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 Eintauchtiefe 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 Sperrschicht im sogenannten „Sperrbereich“.

II. Aus dem Spannungswert, bei dem der Kapazitätssprung erfolgt, kann geschlossen werden, daß praktisch die gesamte angelegte Spannung über der Sperrschicht 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. Naturforsch. 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 SRIRAMAN<sup>1</sup> 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 COULSON<sup>2</sup> 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 COOMBER<sup>3</sup> and McC. LEWIS<sup>4</sup> 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 HÖPLER's ultra-thermostat. The accuracy of the instrument ranges between  $\pm 0.3$  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-carbontetrachloride, 1-propanol-carbontetrachloride, 1-propanol-benzene, 1-propanol-toluene, 2-propanol-benzene, 2-propanol-toluene, 2-propanol-cyclohexane, and 2-Propanol-carbontetrachloride.

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

<sup>1</sup> K. VENKATESWARLU and S. SRIRAMAN, Bull. Chem. Soc., Japan **31**, 211 [1958].

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

<sup>3</sup> D. I. COOMBER, Trans. Faraday Soc. **35**, 304 [1939].

<sup>4</sup> W. C. McC. LEWIS, Phil. Mag. **28**, 104 [1914].