

# Die spezifische Wärme von Seignettesalz. I, Die Anomalie am oberen Curiepunkt

Autor(en): **Rusterholz, Alexander A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **8 (1935)**

Heft I

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110516>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Die spezifische Wärme von Seignettesalz.

### I. Die Anomalie am oberen Curiepunkt

von Alexander A. Rusterholz, Zürich.

(8. XI. 34.)

*Zusammenfassung:* Die von KOBÉKO und NELIDOW festgestellte Anomalie der spezifischen Wärme von Seignettesalz am oberen Curiepunkt wurde mittels eines Vakuum-Differentialkalorimeters genau untersucht. Ihr Verlauf deutet auf eine viel raschere Abnahme des inneren Feldes und der spontanen Polarisierung mit der Temperatur in der Nähe des Curiepunktes als in quantitativer Analogie mit der WEISS-LANGEVIN'schen Theorie des Ferromagnetismus unter Zugrundelegung der klassischen LANGEVIN-Funktion zu erwarten wäre. Die Energie des inneren Feldes ergibt sich zu 2,1 cal/Mol, woraus eine Grösse des inneren Feldes von 500000 Volt/cm folgt, ein Wert, welcher rund 10 mal kleiner ist als der aus dem Kerreffekt und aus dem elektrokalischen Effekt abgeschätzte. Neuere Messungen von MÜLLER über die Temperaturabhängigkeit der natürlichen Doppelbrechung von Seignettesalz scheinen aber die kleineren Werte für das innere Feld zu bestätigen.

Das Seignettesalz, das K-Na-salz der Rechtsweinsäure  $\text{NaKH}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , zeichnet sich durch ein besonderes piezoelektrisches und dielektrisches Verhalten aus. Im Temperaturbereich von ungefähr  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+25^\circ\text{C}$  besitzen seine piezoelektrischen Moduln und seine Dielektrizitätskonstanten ungewöhnlich hohe Werte, welche im Falle der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{11}$  in der Richtung der  $a$ -Achse 20000 und mehr erreichen können. Ausserhalb dieses Gebietes weisen diese Grössen normale Werte auf. Zahlreiche Eigenschaften, wie die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der angelegten Feldstärke, oder wie das Vorhandensein von Sättigungs- und Hystereseerscheinungen, zeigen, dass das dielektrische Verhalten des Seignettesalzes weitgehend analog ist dem magnetischen Verhalten ferromagnetischer Stoffe\*). Es hat sich herausgestellt, dass wir bei Seignettesalz ein inneres (elektrisches) Feld  $E_i$  annehmen müssen, welches dem WEISS'schen inneren Feld der Ferromagnetika entspricht. Für Temperaturen unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  und oberhalb  $+25^\circ\text{C}$  verschwindet das innere Feld. Die beiden Temperaturen  $\theta_1 = -20^\circ\text{C}$  und  $\theta_2 = +25^\circ\text{C}$

\*) Einzelheiten darüber z. B. bei H. STAUB, Helv. Phys. Acta 7, 3, 1934.

werden in Analogie zu den ferromagnetischen Körpern als unterer und oberer Curiepunkt bezeichnet.

Das Vorhandensein des inneren Feldes äussert sich:

1. beim Kerreffekt<sup>1)</sup> und bei der Temperaturabhängigkeit der natürlichen Doppelbrechung<sup>2)</sup>;
2. beim elektrokalischen Effekt<sup>3)</sup>;
3. bei der Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens für Röntgenstrahlen<sup>4)</sup>, und
4. durch eine Anomalie der spezifischen Wärme.

Aus der Abhängigkeit des elektrokalischen Effekts von der Polarisierung lässt sich die Grösse des inneren Feldes zu  $E_i = 10^7$  Volt/cm abschätzen, aus dem Kerreffekt, welcher sich als proportional der angelegten Feldstärke erweist (statt, wie ohne inneres Feld, proportional ihrem Quadrat zu sein), zu 4 bis  $8 \cdot 10^6$  Volt/cm.

Eine Anomalie der spezifischen Wärme von Seignettesalz beim oberen Curiepunkt ist zuerst von KOBÉKO und NELIDOW<sup>5)</sup> festgestellt worden. Ihre Messungen zeigen im Bereich von  $+20$  bis  $+30^\circ$  C eine geringe lineare Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur. Bei  $+25,7$  und bei  $+26,1^\circ$  C erweist sich jedoch die spezifische Wärme grösser, als aus dem normalen linearen Anstieg zu erwarten war, und zwar um 2 bzw. 7 cal/grad Mol. Der Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur zeigt, in Analogie zur Anomalie der spezifischen Wärme der ferromagnetischen Körper, zuerst ein immer schnelleres Anwachsen über die normalen Werte hinaus, und dann einen plötzlichen Sprung zu normalen Werten zurück. Die Grösse dieses Sprunges lässt sich, wie weiter unten angeführt ist, entsprechend der WEISS'schen Theorie des Ferromagnetismus berechnen. Indem KOBÉKO und NELIDOW ihren Berechnungen die LANGEVIN-Funktion  $\text{ctgh } x - \frac{1}{x}$  zugrundelegten, erhielten sie für den Sprung 5 cal/grad Mol. Der Unterschied von 2 cal/grad Mol wurde auf Kosten der experimentellen Schwierigkeiten gestellt. Diese Übereinstimmung darf aber keineswegs als eine Bestätigung dafür angesehen werden, dass im Falle des Seignettesalzes die LANGEVIN-Funktion die Verhältnisse quantitativ richtig darstellt. Denn der Verlauf der spezifischen Wärme in der Umgebung des Curiepunktes entspricht gar nicht dem Verlauf, der aus der Annahme der LANGEVIN-Funktion folgen würde. Es soll darauf weiter unten im Zusammenhang mit der Besprechung der Messresultate eingegangen werden.

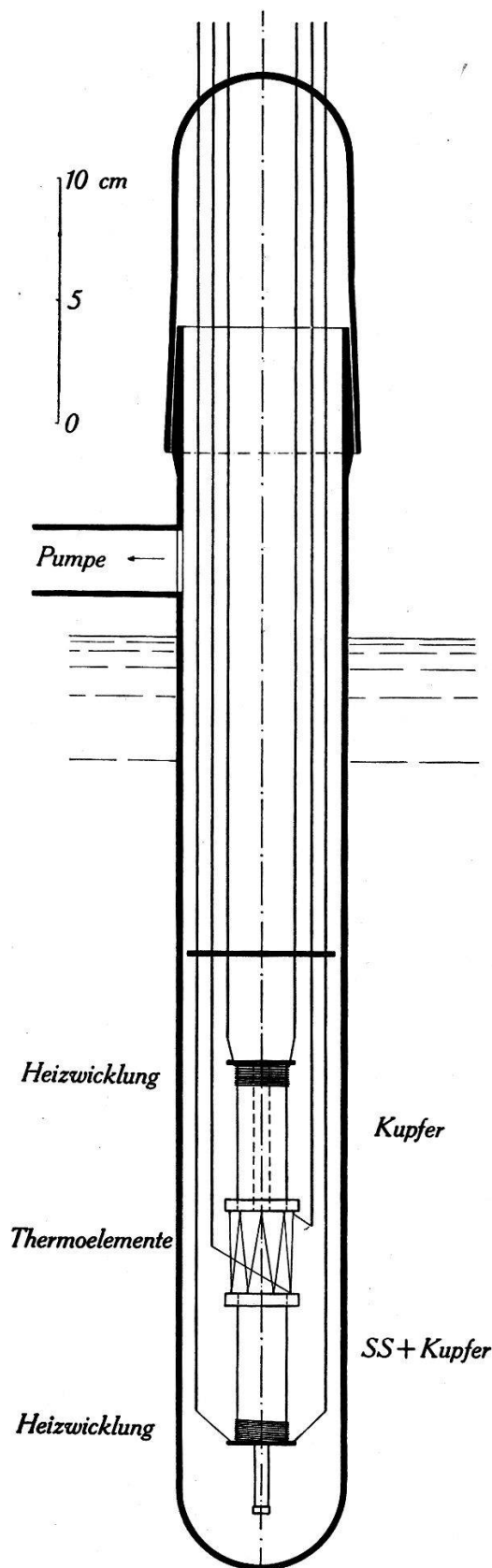


Fig. 1.

Da andererseits Messungen von MÜLLER<sup>6)</sup> über die Abhängigkeit der Sättigungspolarisation von der Temperatur einen Sprung der spezifischen Wärme von einer ganz anderen Größenordnung erwarten lassen, haben wir es unternommen, anlässlich einer Untersuchung über den Verlauf der spezifischen Wärme von Seignettesalz bei gewöhnlichen und tieferen Temperaturen den Temperaturverlauf in der Umgebung des oberen Curiepunktes genauer zu untersuchen. In der vorliegenden Veröffentlichung sollen die Ergebnisse dieser Messungen mitgeteilt werden.

Die Messungen wurden mit einem Vakuum-Differentialkalorimeter ausgeführt, welches dem von AMOSSOW, DOBRONRAWOW und NELIDOW<sup>7)</sup> beschriebenen und von KOBKO und NELIDOW verwendeten Kalorimeter im Prinzip ähnlich ist.

Das Kalorimeter (Fig. 1) besteht aus einem evakuierbaren zylindrischen Glasgefäß *C*, welches in ein Wärmebad eintaucht. In seinem Inneren befinden sich, an dünnen Drähten aufgehängt, die beiden Kalorimeterkörper  $K_1$  und  $K_2$ . Der eine ist ein Zylinder aus massivem Kupfer, der andere ein innen vernickelter Kupferbehälter, welcher Seignettesalzpulver enthält. Dieser Behälter besitzt zum Füllen ein längeres Ansatzröhrchen; nach dem Füllen wird dieses Röhrchen am Ende vakuumdicht zugelötet, um zu

verhindern, dass das im Seignettesalz enthaltene Kristallwasser ins Vakuum entweicht. Denn es hat sich gezeigt<sup>8)9)</sup>, dass die Anwesenheit der Kristallwassermoleküle wesentlich ist für die anomalen Eigenschaften des Seignettesalzes. Beim Zulöten wurde auch darauf geachtet, dass das Seignettesalz sich nicht erwärme. Zu diesem Zweck befand sich dabei das ganze Kupfergefäss mit Ausnahme des Röhrchens in kaltem Wasser. Dies ist wichtig, weil das Seignettesalz schon bei  $+ 54^{\circ}$  C schmilzt und dabei in Natriumtartrat und in Kaliumtartrat zerfällt. Die beiden Kalorimeterkörper sind so dimensioniert, dass sie bei Zimmertemperatur fast gleiche Wärmekapazität besitzen. Die äusseren Dimensionen der Zylinder sind gleich gewählt, um möglichst gleiche strahlende Oberflächen zu erhalten. Ihre Höhe ist 60 mm, ihr Durchmesser 20 mm. Der Kalorimeterkörper aus massivem Kupfer wurde, um Gleichheit der Wasserwerte zu erreichen, zentrisch ausgebohrt.

Jeder Körper trägt eine Heizwicklung von  $50 \Omega$  Widerstand aus 0,15 mm dickem Konstantandraht (zweimal mit Seide isoliert). Die am Metall eng anliegende Heizwicklung ist mit Schellack überzogen, um einen guten wärmeleitenden Kontakt mit dem zu erwärmenden Kalorimeterkörper zu erreichen.

Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kalorimeterkörpern wird mittels einer Thermosäule gemessen. Zu diesem Zwecke trägt jeder Körper an dem der Heizwicklung gegenüberliegenden Ende einen sehr eng anliegenden abnehmbaren Kupfer-ring. In diesem Ring sind Bohrungen angebracht, welche zur Aufnahme der Lötstellen der Thermo-elemente bestimmt sind. Es werden acht in Serie geschaltete Kupfer-Konstanten-Thermo-elemente verwendet (Durchmesser 0,15 mm, Länge der einzelnen Drähte 60 mm). Das Hintereinanderschalten mehrerer Thermo-elemente bezweckt in unserem Falle weniger die Erhöhung der Empfindlichkeit, denn gleichzeitig vergrössert man den Widerstand im Thermokreis (der Durchmesser der Drähte darf zur Vermeidung der Wärmeleitung zwischen den beiden Kalorimeterkörpern nicht zu gross und ihre Länge nicht zu klein gewählt werden), als die Verkleinerung des Einflusses von Störungen (Thermokräfte in den Leitungen zum Galvanometer u. a.). Es muss unbedingt verlangt werden, dass die elektrisch isolierten Lötstellen der Thermo-elemente in sehr gutem wärmeleitenden Kontakt mit dem Kupfer-ring stehen. Am günstigsten erwies es sich, die Lötstellen mit einer dünnen Schicht aus Wasserglas zu überziehen und sie dann mit Wood'schem Metall in den Bohrungen zu befestigen (Fig. 2). Die Stromempfindlichkeit des verwendeten Galvanometers war  $3 \cdot 10^{-9}$  Amp/mm bei 1 m Abstand, der Widerstand des Instru-

menten  $23 \Omega$ . Mit dieser Anordnung konnte die Temperaturdifferenz auf  $0,0002^{\circ}$  genau bestimmt werden, was für die vorliegenden Messungen vollauf genügte.

Bei der Messung wird den beiden Kalorimeterkörpern gleichzeitig die gleiche Energie auf elektrischem Wege zugeführt. Hatten beide ursprünglich gleiche Temperatur, und sind die Wärmekapazitäten gleich, so erwärmen sie sich gleich stark, so dass die Temperaturdifferenz zwischen  $K_1$  und  $K_2$  null bleibt. Sobald aber ihre Wärmekapazitäten etwas verschieden werden (infolge einer Änderung der spezifischen Wärme), so sind auch die Erwärmungen verschieden gross, und es stellt sich zwischen  $K_1$  und  $K_2$  eine gewisse Temperaturdifferenz ein, aus deren Grösse man die

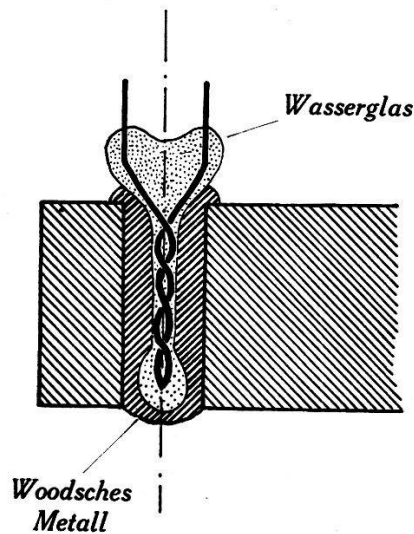


Fig. 2.

spezifische Wärme von Seignettesalz bestimmen kann. Die Methode gestattet allerdings nur einen Vergleich der spezifischen Wärmen von Kupfer und von Seignettesalz; erstere wird als gegeben vorausgesetzt, so dass man die Werte der spezifischen Wärme von Seignettesalz auch absolut angeben kann.

Zur Berechnung führen wir folgende Grössen ein:

- Masse Kupfer des Kalorimeterkörpers  $K_1$   $M_{Cu} = 145,01$  gr
- Masse Kupfer des Kalorimeterkörpers  $K_2$   $M'_{Cu} = 56,46$  gr
- Masse Seignettesalz des Körpers  $K_2$   $M'_{SS} = 22,54$  gr
- Spezifische Wärme von Kupfer im  
untersuchten Bereich . . . . .  $c_{Cu} = 0,0923$  cal/gr grad
- Spezifische Wärme von Seignettesalz .  $c_{SS}$
- Zugeführte Wärme . . . . .  $Q = i \cdot V \cdot t_0$
- Heizdauer . . . . .  $t_0$
- Temperaturerhöhung von  $K_1$  . . . .  $\delta T_1$

Temperaturerhöhung von  $K_2$  . . . . .  $\delta T_2$   
 Temperaturdifferenz zwischen  $K_1$  und  $K_2$   $\Delta T = \delta T_2 - \delta T_1$   
 Wärmekapazität von  $K_1 = M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}$   
 Wärmekapazität von  $K_2 = M'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} + M'_{\text{SS}} \cdot c_{\text{SS}}$

Die durch die Zuführung der Wärmemenge  $Q$  in  $K_1$  hervorgerufene Temperaturerhöhung  $\delta T_1$  ist gleich

$$\delta T_1 = \frac{Q}{M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}}$$

Daraus folgt für die gleichzeitig in  $K_2$  hervorgerufene Temperaturerhöhung  $\delta T_2$

$$\delta T_2 = \frac{Q}{M'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}} + \Delta T$$

Diese ist aber andererseits gleich

$$\delta T_2 = \frac{Q}{M'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} + M'_{\text{SS}} \cdot c_{\text{SS}}}$$

Wir erhalten also

$$\frac{Q}{M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}} + \Delta T = \frac{Q}{M'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} + M'_{\text{SS}} \cdot c_{\text{SS}}}$$

oder

$$\frac{M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}}{1 + M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot \frac{\Delta T}{Q}} = M'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} + M'_{\text{SS}} \cdot c_{\text{SS}}$$

Nun ist aber bei allen Versuchen

$$M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot \frac{\Delta T}{Q} \ll 1.$$

Damit ist die linke Seite der letzten Gleichung gleich

$$M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} \left( 1 - M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot \frac{\Delta T}{Q} \right) = M'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} + M'_{\text{SS}} \cdot c_{\text{SS}}$$

und wir erhalten schliesslich

$$c_{\text{SS}} = c_{\text{Cu}} \frac{M_{\text{Cu}} - M'_{\text{Cu}}}{M'_{\text{SS}}} - \frac{c_{\text{Cu}}^2 M_{\text{Cu}}^2}{M'_{\text{SS}}} \cdot \frac{\Delta T}{Q}$$

Dadurch, dass man die Wärmekapazitäten von  $K_1$  und von  $K_2$  ursprünglich fast genau gleich macht, erreicht man, wie man aus der letzten Gleichung sofort ersieht, dass das zweite Glied der

rechten Seite im Verhältnis zum ersten Glied sehr viel kleiner bleibt. Ein verhältnismässig grosser prozentualer Fehler in  $Q$  oder in  $\Delta T$  bewirkt deshalb nur einen ganz kleinen prozentualen Fehler von  $c_{SS}$ . Man braucht in diesem Falle keine grossen Ansprüche an die Genauigkeit der Strom-, Spannungs- und Zeitmessung zu stellen.

Das Kalorimetergefäss befindet sich in einem Wärmebad mit Petroleum, welches ständig durch zwei Flügelschrauben in rascher Zirkulation gehalten wird. Das das Petroleum enthaltende Gefäss ist in einem grossen Metallzylinder auf Kork aufgestellt, der Zwischenraum mit Kieselguhr ausgefüllt. Die Temperatur des Petroleum wird auf elektrischem Wege zunächst auf den gewünsch-

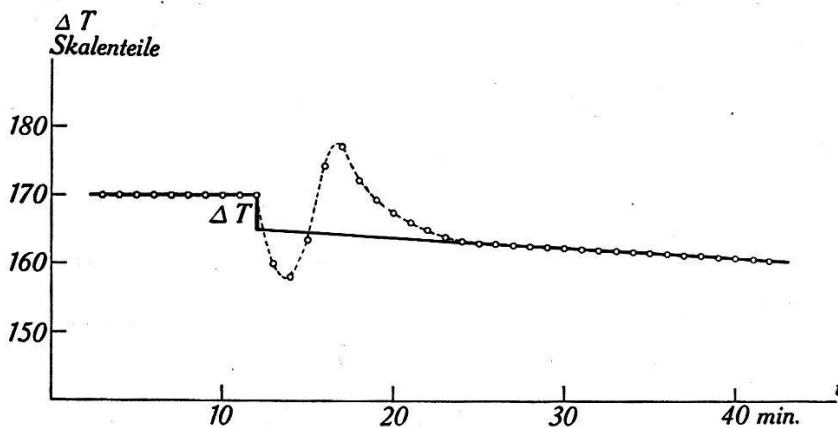


Fig. 3.

ten Wert gebracht, und dann ständig bis auf  $1/200^{\circ}$  genau auf diesem Wert gehalten. Damit am Anfang der Messung auch die beiden Kalorimeterkörper diese Temperatur annehmen, wird Wasserstoff ins Kalorimeter geleitet, welcher infolge seiner grossen Wärmeleitfähigkeit sehr rasch einen Wärmeausgleich herbeiführt. Es wird jedes Mal 1 bis 2 Stunden gewartet, bevor mit dem eigentlichen Versuch begonnen wird. Zunächst wird der Wasserstoff mittels einer Diffusionspumpe entfernt (Vakuum besser als  $3 \cdot 10^{-5}$  mm). Dadurch werden Wärmeverluste infolge Wärmeleitung und Konvektion vermieden. Man beobachtet nun den Gang der Temperaturdifferenz, zunächst während 10 Minuten ohne Erwärmung, um sich zu überzeugen, dass diese konstant bleibt. Dann wird für 45 bis 180 Sekunden der Heizstrom (etwa 50 mA bei 2 bis 3 Volt) eingeschaltet, und darauf der Gang der Temperaturdifferenz während weiterer 25 Minuten beobachtet. Eine solche Messung ist in Fig. 3 dargestellt. Zur Bestimmung von  $\Delta T$  wird der sich schliesslich einstellende lineare Temperaturverlauf nach rückwärts extrapoliert, und zwar bis zu dem Zeitpunkt, an welchem der



Heizstrom eingeschaltet wurde. Die geringe Neigung der Extrapolationsgeraden ist verursacht durch eine kleine Verschiedenheit in den Wärmeverlusten der beiden Kalorimeterkörper. Wären beide Verluste gleich, so müsste diese Gerade genau horizontal verlaufen. Es soll zunächst gezeigt werden, dass die Extrapolation auf den Beginn der Heizperiode erfolgen kann.

Zu diesem Zwecke betrachten wir zunächst nur den Temperaturgang des einen Kalorimeterkörpers. Am Anfang sei seine Temperaturdifferenz  $\delta T$  gegenüber der Umgebung gleich null. Hat der Kalorimeterkörper nach einiger Zeit infolge elektrischer Energiezufuhr eine um  $\delta T$  höhere Temperatur als die Umgebung, so erleidet er einen Wärmeverlust, der bei den maximal vorkommenden Werten von  $\delta T$  ( $\delta T \leq 0,4^\circ$ ) proportional zu  $\delta T$  sein wird. Wir bezeichnen die Proportionalitätskonstante mit  $B$ . Wir schreiben also für den Wärmeverlust während der Zeit  $dt$ :

$$B \cdot \delta T \cdot dt.$$

Die Wärmezufuhr während dieser Zeit sei  $A \cdot dt$ . Die totale Wärmezufuhr inklusive Verluste beträgt dementsprechend

$$Q' = A \cdot dt - B \cdot \delta T \cdot dt.$$

Sie bewirkt in der Zeit  $dt$  die Temperaturzunahme

$$d(\delta T) = \frac{d(\delta T)}{dt} dt = \frac{Q'}{W}$$

wobei  $W$  den Wasserwert des Kalorimeters bedeutet.

Wir erhalten demnach

$$W \frac{d(\delta T)}{dt} + B \cdot \delta T = A.$$

Die Lösung lautet

$$\delta T = \frac{A}{B} + C e^{-\frac{B}{W} t}.$$

Durch die Anfangsbedingung  $\delta T = 0$  bei  $t = 0$  ist die Integrationskonstante  $C$  bestimmt, und wir erhalten

$$\delta T = \frac{A}{B} \left( 1 - e^{-\frac{B}{W} t} \right).$$

Die nach einer Heizdauer von  $t_0$  Sekunden erreichte Temperaturdifferenz ist also

$$\delta T = \frac{A}{B} \left( 1 - e^{-\frac{B}{W} t_0} \right).$$

Von diesem Zeitpunkt an ist  $A = 0$  (keine Heizung) und es gilt

$$W \frac{d(\delta T)}{dt} + B \cdot \delta T = 0$$

$$\delta T = C' \cdot e^{-\frac{B}{W} \cdot t}.$$

Mit der Anfangsbedingung

$$\delta T = \frac{A}{B} \left( 1 - e^{-\frac{B}{W} t_0} \right),$$

zur Zeit  $t = t_0$  wird

$$\delta T = \frac{A}{B} \left( e^{+\frac{B}{W} t_0} - 1 \right) \cdot e^{-\frac{B}{W} t}.$$

Sind die Heizdauer  $t_0$  und der Wärmeverlustkoeffizient  $B$  so klein, dass

$$\frac{B \cdot t_0}{W} \ll 1,$$

was bei unseren Versuchen tatsächlich der Fall war, so kann man in erster Näherung schreiben

$$\delta T = \frac{A}{B} \cdot \frac{B}{W} t_0 \cdot e^{-\frac{B}{W} t} = \frac{A}{W} \cdot t_0 \cdot e^{-\frac{B}{W} t}.$$

Extrapoliert auf  $t = 0$  ergibt dies

$$\delta T_{\text{extrap.}} = \frac{A}{W} \cdot t_0.$$

Dieser Wert entspricht derjenigen Temperaturdifferenz, welche sich im Falle verschwindender Wärmeverluste einstellen würde.

Diese Extrapolationsmethode lässt sich von  $\delta T_1$  und  $\delta T_2$  auch auf  $\Delta T$  übertragen, womit die Richtigkeit der verwendeten Methode erwiesen ist.

Die Eichung der Thermolemente kann bei jeder Temperatur so erfolgen, dass man nur den Kupferkörper  $K_1$  erwärmt und den

Ausschlag des Galvanometers beobachtet. Die entsprechende Temperaturerhöhung in Graden lässt sich aus dem Wasserwert ausrechnen.

**Tabelle 1.**

Eichung der Thermosäule.

$T$	$= + 19,58^{\circ} \text{ C}$
$i$	$= 0,0507 \text{ Amp.}$
$V$	$= 2,980 \text{ Volt}$
$t_0$	$= 70,1 \text{ sek.}$
$Q$	$= 2,56 \text{ cal}$
$M_{\text{Cu}}$	$= 145,01 \text{ gr}$
$c_{\text{Cu}}$	$= 0,0921 \text{ cal/gr grad}$
$W_{\text{Cu}}$	$= 13,34 \text{ gr}$
$T$	$= 0,192^{\circ}$

Galv.-ausschlag: 75,5 Sk Teile 1 Sk Teil = 0,00254°

Die so erhaltenen Werte von  $c_p$  (Tabelle 2) sind in Fig. 4 in Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Werte für  $T = 19,00$ ,

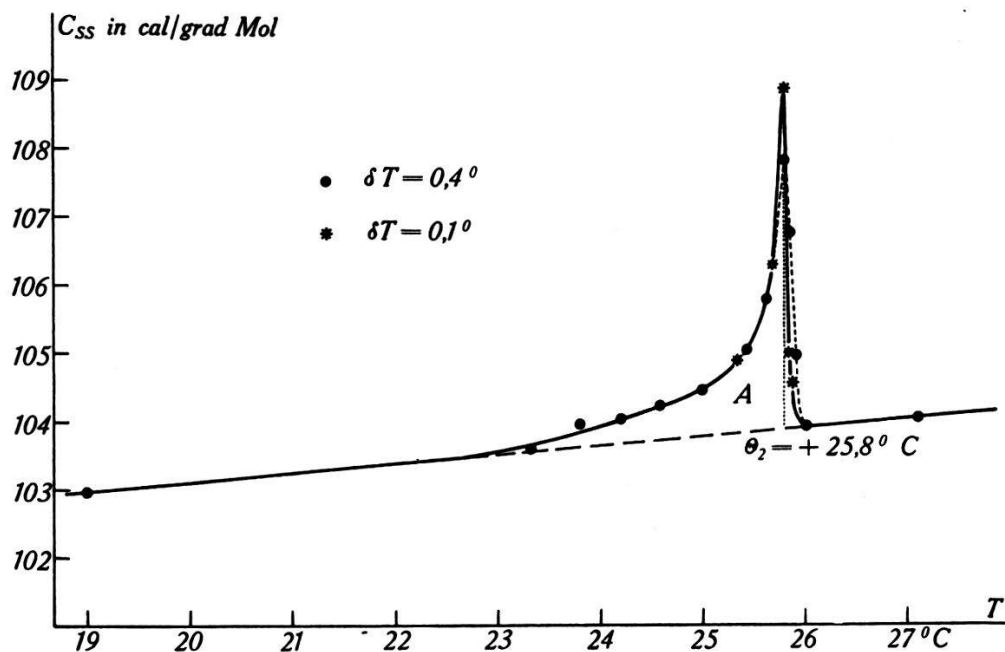


Fig. 4.

23,34, 26,00, 27,10 und  $30,28^{\circ}\text{C}$  liegen sehr gut auf einer schwach ansteigenden Geraden. Diese Gerade stellt den normalen Verlauf der spezifischen Wärme dar. Im Bereich zwischen  $23,5$  und  $26,0^{\circ}\text{C}$  besitzt  $c_p$  jedoch Werte, welche grösser sind als die Werte, die man aus dem normalen Verlauf erwarten würde. Wir bezeichnen die Differenz mit  $\delta c$ . Bei  $+25,80^{\circ}\text{C}$  erreicht  $\delta c$  ein Maximum und fällt dann zwischen  $+25,80^{\circ}\text{C}$  und  $+26,00^{\circ}\text{C}$  auf Null herab.

In der Umgebung des Curiepunktes ändert sich  $c_p$  also sehr rasch, fast sprunghaft, mit der Temperatur. Man muss deshalb berücksichtigen, dass man bei der Messung nicht die wahre spezifische Wärme bestimmt, sondern die mittlere spezifische Wärme über ein gewisses Temperaturintervall. Bei der oben angegebenen

Tabelle 2.

$$c_{SS} = 102,0 + 2241 \cdot \frac{\Delta T}{Q} \text{ cal/grad Mol.}$$

$T$ in °C	$i$ in Amp.	$V$ in Volt	$t_0$ in sek.	$Q$ in cal	$\delta T$ in °C	$\Delta T$		$c_{SS}$ in cal/grad Mol
						in $SkT$	in °C	
19,00	0,0459	2,684	181,4	5,35	0,399	0,9	-0,0023	103,0
23,34	0,0459	2,686	181,4	5,35	0,399	1,5	-0,0038	103,6
23,80	0,0459	2,686	181,5	5,35	0,399	1,8	-0,0046	103,9 <sub>5</sub>
24,20	0,0459	2,686	181,7	5,35	0,399	1,9	-0,0048	104,0
24,58	0,0459	2,688	181,0	5,35	0,399	2,1	-0,0053	104,2 <sub>5</sub>
25,00	0,0459	2,688	191,0	5,64	0,420	2,4	-0,0061	104,4
25,43	0,0459	2,686	190,1	5,60	0,418	3,0	-0,0076	105,0
25,63	0,0459	2,686	190,3	5,60	0,418	3,7	-0,0094	105,7 <sub>5</sub>
25,80	0,0459	2,690	180,1	5,31	0,397	5,4	-0,0137	107,8
25,85	0,0459	2,690	190,9	5,63	0,420	4,7	-0,0119	106,7 <sub>5</sub>
25,91	0,0459	2,686	190,1	5,60	0,418	2,9	-0,0074	104,9 <sub>5</sub>
26,00	0,0459	2,686	190,2	5,60	0,418	1,9	-0,0048	103,9
27,10	0,0459	2,686	190,3	5,60	0,418	2,0	-0,0051	104,0
30,28	0,0459	2,690	190,3	5,61	0,419	2,5	-0,0064	104,5 <sub>5</sub>

Tabelle 3.

$T$ in °C	$i$ in Amp.	$V$ in Volt	$t_0$ in sek.	$Q$ in cal	$\delta T_1$ in °C	$\Delta T$		$c_{SS}$ in cal/grad Mol
						in $SkT$	in °C	
25,34	0,0459	2,680	90,1	2,64	0,197	1,3 <sub>5</sub>	-0,0034	104,9
25,69	0,0459	2,680	45,2	1,33	0,099	1,0	-0,0025	106,3
25,79	0,0459	2,688	45,1	1,33	0,099	1,6	-0,0041	108,8 <sub>5</sub>
25,83	0,0459	2,680	45,1	1,33	0,099	0,7	-0,0018	105,0
25,89	0,0459	2,692	89,8	2,65	0,198	1,4	-0,0036	105,0
25,89	0,0459	2,694	44,9	1,33	0,099	0,6	-0,0015	104,5 <sub>5</sub>

Messreihe beträgt die Grösse dieses Intervalles 0,4°. Dort, wo sich die wahre spezifische Wärme langsam ändert, ist der Unterschied zwischen wahrer und der gemessenen mittleren spezifischen Wärme gering. An den Stellen, wo die wahre spezifische Wärme sich rasch ändert, hat man eine wesentliche Differenz zwischen diesen beiden Grössen zu erwarten. Die Übereinstimmung wird

um so besser, je kleiner man das Temperaturintervall  $\delta T$  wählt, allerdings auf Kosten der Genauigkeit. Eine zweite Messreihe (Tabelle 3) mit kleinerem Temperaturintervall (0,2 und 0,1° C) zeigt ein höheres Maximum und einen schnelleren Abfall zu normalen Werten. Das Maximum wird bei + 25,8° C erreicht, in guter Übereinstimmung mit den Messungen von KOBÉKO und NELIDOW, deren grösster Wert bei + 26,1° C liegt. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die anderen Bestimmungen für den Curiepunkt etwas tiefere Temperaturen liefern (STAUB: + 24,5° C; MÜLLER: + 24,9° C und + 23,75° C).

Die zur Berechnung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen  $c_v$  aus  $c_p$  geltende Formel lautet

$$c_v = c_p - T \cdot v_0 \cdot \frac{\alpha^2}{\chi}$$

Dabei bedeuten  $v_0$  das Volumen eines Mols  
 $\chi$  die kubische Kompressibilität bei allseitigem Druck, und  
 $\alpha$  den kubischen Ausdehnungskoeffizienten.

Man könnte sich vorstellen, dass bei Reduktion der  $c_p$ -Werte auf  $c_v$ -Werte die Anomalie der spezifischen Wärme verschwindet, dass also die bei  $c_p$  vorhandene Anomalie lediglich durch eine Anomalie in der kubischen Kompressibilität oder im kubischen Ausdehnungskoeffizient zustande kommt. Dass dies nicht der Fall ist, ersieht man daraus, dass sich die Differenz

$$c_p - c_v = T \cdot v_0 \cdot \frac{\alpha^2}{\chi}$$

als zu klein erweist.

Die kubische Kompressibilität lässt sich aus den Elastizitätsmoduln, welche von MANDELL<sup>10)</sup> bestimmt worden sind, leicht berechnen. MANDELL gibt für die Elastizitätsmoduln folgende Werte an:

$$\begin{array}{ll} s_{11} = 46,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{gr Gew.} & s_{66} = 78,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{gr Gew.} \\ s_{22} = 31,4 & s_{23} = 16,5 \\ s_{33} = 27,6 & s_{31} = -21,4 \\ s_{44} = 59,7 & s_{12} = -7,8 \\ s_{55} = 300,4 & \end{array}$$

Aus den  $s_{ik}$  folgt für die kubische Kompressibilität bei allseitigem Druck (vgl. <sup>11)</sup>)

$$\begin{aligned} \chi &= s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{23} + s_{31} + s_{12}) \\ &= 0,996 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{gr Gew.} = 1,01 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{Dyn.} \end{aligned}$$

Der kubische Ausdehnungskoeffizient wird von VALASEK<sup>12)</sup> zu 0,000143 grad<sup>-1</sup> angegeben (gemessen im Intervall von  $-10^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  C). Das Volumen eines Mols  $v_0$  ist gleich

$$v_0 = \frac{M}{\rho} = \frac{282,2}{1,78} = 158 \text{ cm}^3.$$

Damit wird  $c_p - c_v$  bei  $T = 300^{\circ}$  abs. gleich 2,3 cal/grad Mol.

Eine kleine Diskontinuität der Elastizitätsmoduln am oberen Curiepunkt von nicht ganz einem Prozent ist von R. M. DAVIES<sup>13)</sup> beobachtet worden. Über den Temperaturverlauf des Ausdehnungskoeffizienten beim Curiepunkt liegen keine genauen Messungen vor, doch machen Beobachtungen von VALASEK (l. c.) das Vorhandensein einer grösseren Diskontinuität sehr unwahrscheinlich.

Einem Sprung von 5 cal/grad Mol in der Grösse  $T \cdot v_0 \cdot \frac{a^2}{\chi}$  müsste aber ein Sprung von über 150% in der kubischen Ausdehnung entsprechen. Ein so grosser Sprung ist aber sicher ausgeschlossen. (Eine genauere Untersuchung, welche augenblicklich im Gange ist, soll zeigen, ob wenigstens eine kleinere Diskontinuität vorhanden ist oder nicht.)

Der maximale Wert von  $\delta c$  ist gleich 5 cal/grad Mol, in Übereinstimmung mit dem Wert, welchen KOBÉKO und NELIDOW unter Zugrundelegung der klassischen LANGEVIN-Funktion berechneten. Wie wir aber schon erwähnt haben, darf dieser Übereinstimmung keine Bedeutung zugelegt werden, weil die Änderung von  $\delta c$  mit der Temperatur einen ganz anderen Verlauf zeigt als wie er aus dieser LANGEVIN-Funktion folgen würde.

Man kann zeigen (vgl. z. B.<sup>14)</sup>), dass die zusätzliche spezifische Wärme  $\delta c$  mit der spontanen Polarisierung  $P_s$  in einer durch die folgende Gleichung gegebenen Beziehung steht:

$$\delta c = -\frac{1}{2} \nu \cdot \frac{\partial P_s^2}{\partial T}$$

$\nu$  bedeutet hier den Lorentzfaktor, d. h. die Proportionalitätskonstante des inneren Feldes in der Gleichung  $E_i = \nu \cdot P$  (inneres elektrisches Feld proportional der Polarisierung). Diese Beziehung gilt unter der einzigen Annahme, dass  $P$  eine Funktion  $L(x)$  des Ausdruckes  $x = \frac{\mu(E + \nu P)}{kT}$  ist ( $\mu$ : Moment der im Seignettesalz vorhandenen elektrischen Dipole;  $E$ : äusseres Feld;  $k$ : BOLZMANN'sche Konstante;  $T$ : absolute Temperatur). Über die Art der Funktion  $L(x)$  wird nichts vorausgesetzt. Zur numerischen Berechnung von  $\delta c$  ist jedoch die Kenntnis der Abhängigkeit

von  $P_s$  von der Temperatur und deshalb auch die Kenntnis dieser Funktion  $L(x)$  notwendig. Wir haben für  $L(x)$  die klassische LANGEVIN-Funktion  $\operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x}$  gesetzt und den so erhaltenen Verlauf von  $\delta c$  mit dem experimentellen verglichen (Fig. 5: a). Der Sprung hat zwar die gleiche Grösse, aber die Temperaturabhängigkeit ist eine ganz andere. Wir haben weiterhin versucht, die experimentell bestimmte Abhängigkeit der DK. von der Temperatur<sup>15)</sup> der Berechnung zugrunde zu legen, indem wir Proportionalität zwischen Dielektrizitätskonstante und  $P_s$  annahmen (bei grossem  $\varepsilon$  ist nämlich  $P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E = \frac{\varepsilon}{4\pi} E \sim \varepsilon$ ). Wir erhalten auf diese Weise allerdings nur relative Werte. Das Resultat ist

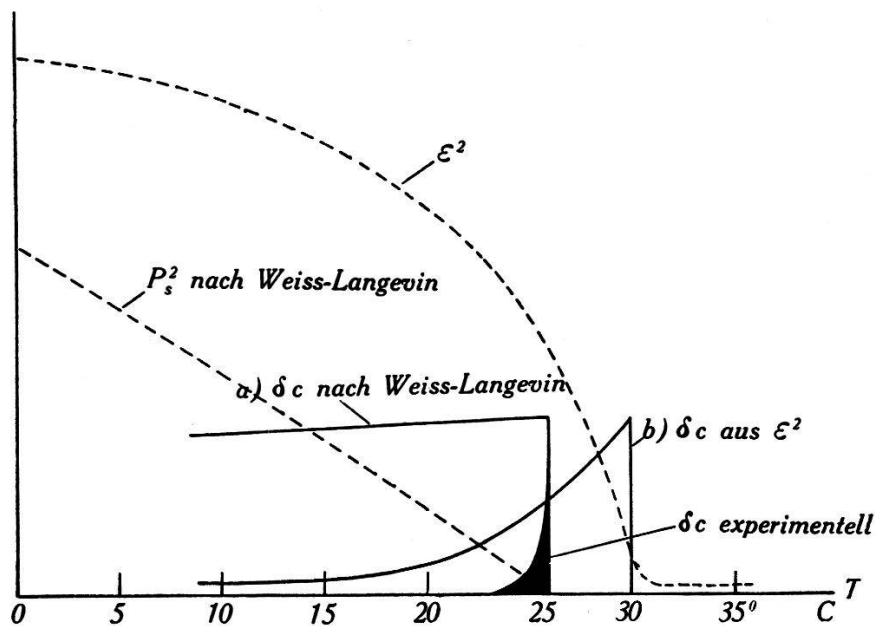


Fig. 5.

in Fig. 5 eingetragen (Kurve b); der Verlauf ist ähnlich, allerdings ist danach die Anomalie in einem grösseren Temperaturbereich vorhanden und verläuft nicht so steil wie die experimentell bestimmte. Auch scheint der Curiepunkt zu höheren Temperaturen verschoben zu sein. Man muss aber bedenken, dass kleine Fehler in der Kurve  $P_s = f(T)$  schon sehr grosse Abweichungen für  $\frac{\partial P_s^2}{\partial T}$  ergeben. Der von uns gemessene Verlauf von  $\delta c$  deutet darauf hin, dass  $\varepsilon$  beim Curiepunkt sehr schnell abnimmt.

Das Integral

$$A = \int_{T_1}^{T_2} \delta c dT \quad (T_2 \geq \Theta_2)$$

liefert uns die Arbeit, welche beim Verschwinden des inneren Fel-

des verbraucht wird. Für  $A$  erhalten wir aus unseren Messungen

$$A = 2,1 \text{ cal/Mol.}$$

Nun ist aber

$$A = \int_{T_1}^{T_2} \delta c dT = -\frac{1}{2} \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial P_s^2}{\partial T} dT = \frac{1}{2} \nu P_s^2(T_1)$$

$$\text{denn für } T = T_2 \text{ ist } P_s = 0.$$

MÜLLER hat aus Messungen der Dielektrizitätskonstante bei Temperaturen oberhalb des oberen Curiepunktes für  $\nu$  einmal den Wert 2,314<sup>16)</sup>, ein zweites Mal den Wert  $3,0 \pm 0,2^2)$  abgeleitet. Aus den Messungen der Dielektrizitätskonstanten von OPLATKA<sup>17)</sup> folgt für den Wert von  $P_s$  nach der Beziehung  $P = \frac{\epsilon-1}{4\pi} \cdot E$  530 abs. el. st. Einh., aus den Messungen von SAWYER und TOWER<sup>18)</sup> 600 abs. el. st. Einh.; schliesslich gibt MÜLLER<sup>6)</sup> für  $P_s$  den Wert  $1,6 \cdot 10^{-7}$  Coul/cm<sup>2</sup> = 480 abs. el. st. Einh. Mit dem mittleren Wert 550 abs. el. st. Einh. und  $\nu = 3,0$  erhalten wir für  $A$

$$A = \frac{1}{2} \cdot 3,0 \cdot (550)^2 \cdot \frac{282,2}{1,78} \cdot \frac{1}{4,19 \cdot 10^7} \text{ cal/Mol}$$

$$A = 1,7 \text{ cal/Mol.}$$

Mit dem höchsten Wert  $P_s = 600$  abs. el. st. Einh.:

$$A = 2,0 \text{ cal/Mol.}$$

Wir finden also tatsächlich eine grössenordnungsmässige Übereinstimmung, welche auch für die Richtigkeit des  $\nu$ -Wertes spricht. Wir müssen aber hier bemerken, dass die von uns verwendeten Werte für  $\nu$  und  $P_s$  einer Grösse des inneren Feldes von nur 500 000 Volt/cm entsprechen, während aus dem elektrokalendarischen Effekt und aus dem Kerreffekt für  $E_i$ -Werte zwischen 4 und  $10 \cdot 10^6$  Volt/cm abgeleitet worden sind. Unsere Messungen sprechen für einen bedeutend kleineren Wert des inneren Feldes. Nun hat MÜLLER<sup>2)</sup> aus der Temperaturabhängigkeit der natürlichen Doppelbrechung, welche an den beiden Curiepunkten eine scharfe Diskontinuität zeigt, einen Wert von 200 000 Volt/cm bestimmt, also ebenfalls einen viel kleineren Wert als bisher angegeben wurde.

Inwiefern die mehr oder weniger speziellen Annahmen über die quantitativen Gesetzmässigkeiten beim Seignettesalz verantwortlich sind für die voneinander abweichenden Bestimmungen des inneren Feldes aus beobachteten Erscheinungen, lassen wir



dahingestellt; um so mehr, als bei der Kürze der vielfach nur in Notizform gehaltenen Mitteilungen über diese Annahmen nichts ausgesagt wird. Wir möchten an dieser Stelle hervorheben, dass bei unserer Berechnung von  $A$  und  $E_i$  lediglich folgende Annahmen getroffen wurden: 1.  $\nu = 3,0$  und 2. dass  $P_s$  lediglich eine Funktion des Ausdruckes  $\frac{\mu(E + \nu P)}{kT}$  ist.

Mit  $E_i = 6 \cdot 10^6$  Volt/cm erhält man für  $A$  nach der Beziehung  $A = \frac{1}{2} \nu P_s^2 = \frac{1}{2} \frac{E_i^2}{\nu}$  einen Wert von 250 cal/Mol, also einen über hundertmal so grossen Wert. Wollte man trotzdem an den hohen Werten von  $E_i$  festhalten, so müsste man einen Umwandlungsprozess in der Nähe des Curiepunktes annehmen, welcher uns den Rest von 248 cal/Mol liefern würde, über dessen Natur wir aber gar nichts aussagen könnten, und dessen Existenz uns wenig wahrscheinlich scheint.

Auch diesmal ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER für das stetige Interesse, welches er auch dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.

#### Literatur.

- 1) H. MÜLLER, Phys. Rev. **40**, 1051, 1932.
- 2) H. MÜLLER, Phys. Rev. **44**, 854, 1933.
- 3) P. KOBOKO und J. KURTSCHATOV, Zeitschr. f. Phys. **66**, 192, 1930.
- 4) H. STAUB, Helv. Phys. Acta **7**, 480, 1934; Physikal. Zeitschr. **35**, 720, 1934.
- 5) P. P. KOBOKO und J. G. NELIDOW, Physikal. Zeitschr. d. Sowjetunion **1**, 382, 1932.
- 6) H. MÜLLER, Phys. Rev. **45**, 736, 1934.
- 7) S. AMOSSOW, N. DOBRONRAWOW und J. NELIDOW, Physikal. Zeitschr. der Sowjetunion **1**, 371, 1932.
- 8) J. VALASEK, Phys. Rev. **19**, 478, 1922.
- 9) H. STAUB, Helv. Phys. Acta **7**, 3, 1934.
- 10) W. MANDELL, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 623, 1927.
- 11) W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik S. 570—595.
- 12) J. VALASEK, Phys. Rev. **20**, 639, 1922.
- 13) R. M. DAVIES, Nature **120**, 332, 1927.
- 14) R. BECKER, Theorie der Elektrizität II, S. 173.
- 15) B. KURTSCHATOV und J. KURTSCHATOV, Physikal. Zeitschr. d. Sowjetunion **3**, 321, 1933.
- 16) H. MÜLLER, Phys. Rev. **43**, 500, 1933.
- 17) G. OPLATKA, Physikal. Zeitschr. **34**, 296, 1933.
- 18) C. B. SAWYER and C. H. TOWER, Phys. Rev. **35**, 269, 1930.