Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 8 (1935)

Heft: I

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

Autor: Rusterholz, Alexander A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110516

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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

von **Alexander A. Rusterholz**, Zürich.

(8. XI. 34.)

Zusammenfassung: Die von KOBEKO 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 elektrokalorischen 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 $NaKH_4C_4O_6 \cdot 4\,H_2O$, zeichnet sich durch ein besonderes piezoelektrisches und dielektrisches Verhalten aus. Im Temperaturbereich von ungefähr -20^0 C bis $+25^0$ C besitzen seine piezoelektrischen Moduln und seine Dielektrizitätskonstanten ungewöhnlich hohe Werte, welche im Falle der Dielektrizitätskonstante ε_{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 -20^0 C und oberhalb $+25^0$ C verschwindet das innere Feld. Die beiden Temperaturen $\Theta_1 = -20^0$ C und $\Theta_2 = +25^0$ 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[1]) und bei der Temperaturabhängigkeit der natürlichen Doppelbrechung[2]);
2. beim elektrokalorischen Effekt[3]);
3. bei der Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens für Röntgenstrahlen[4]), und
4. durch eine Anomalie der spezifischen Wärme.

Aus der Abhängigkeit des elektrokalorischen 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 Kobeko und Nelidow[5]) festgestellt worden. Ihre Messungen zeigen im Bereich von $+20$ bis $+30^0$ C eine geringe lineare Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur. Bei $+25{,}7$ und bei $+26{,}1^0$ 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 Kobeko und Nelidow ihren Berechnungen die Langevin-Funktion $\operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x}$ 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.

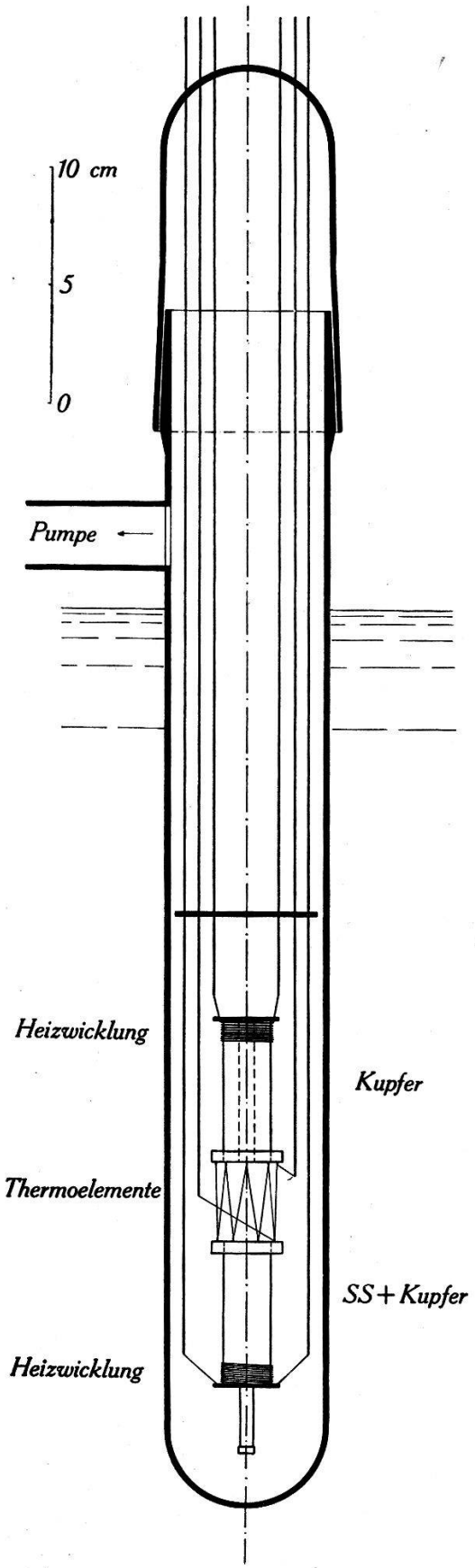

Fig. 1.

Da andererseits Messungen von MÜLLER[6]) 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[7]) beschriebenen und von KOBEKO 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[8])[9]), dass die Anwesenheit der Kristallwassermoleküle wesentlich ist für die anomalen Eigenschaften des Seignettesalzes. Beim Zulöten wurde auch darauf geachtet, dass das Seignettesalz sich nicht erwärmte. Zu diesem Zweck befand sich dabei das ganze Kupfergefäss mit Ausnahme des Röhrchens in kaltem Wasser. Dies ist wichtig, weil das Seignettesalz schon bei $+ 54^0$ 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 Ω 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 Kupferring. In diesem Ring sind Bohrungen angebracht, welche zur Aufnahme der Lötstellen der Thermoelemente bestimmt sind. Es werden acht in Serie geschaltete Kupfer-Konstanten-Thermoelemente verwendet (Durchmesser 0,15 mm, Länge der einzelnen Drähte 60 mm). Das Hintereinanderschalten mehrerer Thermoelemente 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 Thermoelemente in sehr gutem wärmeleitenden Kontakt mit dem Kupferring 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-

mentes 23 Ω. Mit dieser Anordnung konnte die Temperaturdifferenz auf 0,0002° 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

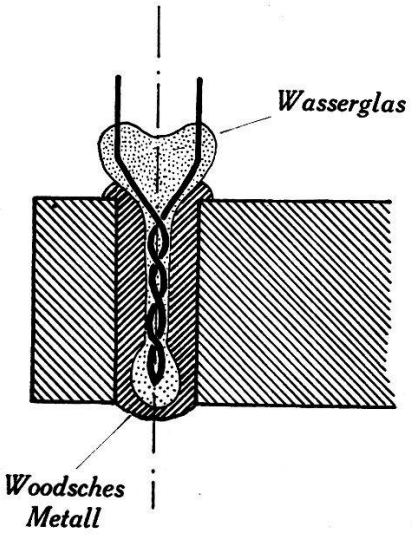

Fig. 2.

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	δT_1	

Temperaturerhöhung von K_2 . . . . δT_2
Temperaturdifferenz zwischen K_1 und K_2 $\Delta T = \delta T_2 - \delta T_1$
Wärmekapazität von $K_1 = M_{Cu} \cdot c_{Cu}$
Wärmekapazität von $K_2 = M'_{Cu} \cdot c_{Cu} + M'_{SS} \cdot c_{SS}$

Die durch die Zuführung der Wärmemenge Q in K_1 hervorgerufene Temperaturerhöhung δT_1 ist gleich

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

Daraus folgt für die gleichzeitig in K_2 hervorgerufene Temperaturerhöhung δT_2

$$\delta T_2 = \frac{Q}{M_{Cu} \cdot c_{Cu}} + \Delta T$$

Diese ist aber andererseits gleich

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

Wir erhalten also

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

oder

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

Nun ist aber bei allen Versuchen

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

Damit ist die linke Seite der letzten Gleichung gleich

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

und wir erhalten schliesslich

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

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 ΔT 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 Petroleums wird auf elektrischem Wege zunächst auf den gewünsch-

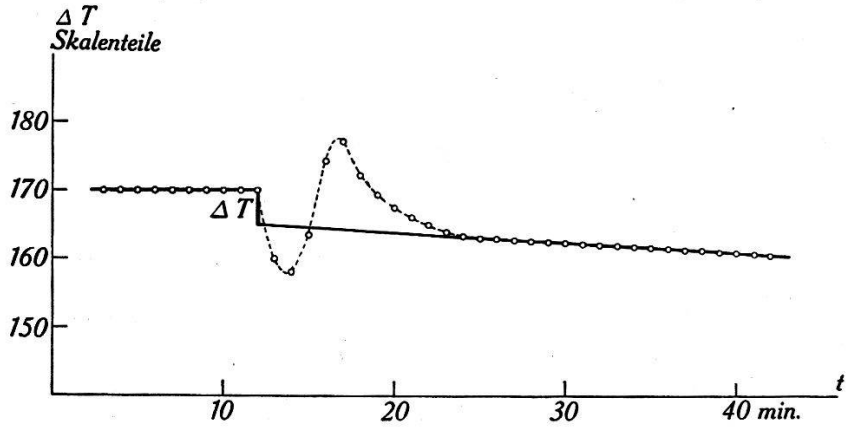

Fig. 3.

ten Wert gebracht, und dann ständig bis auf 1/200° 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 m A 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 ΔT 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 δT gegenüber der Umgebung gleich null. Hat der Kalorimeterkörper nach einiger Zeit infolge elektrischer Energiezufuhr eine um δT höhere Temperatur als die Umgebung, so erleidet er einen Wärmeverlust, der bei den maximal vorkommenden Werten von δT ($\delta T \leqq 0{,}4^0$) proportional zu δT 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 Anfagsbedingung

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

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 δT_1 und δT_2 auch auf ΔT übertragen, womit die Richtigkeit der verwendeten Methode erwiesen ist.

Die Eichung der Thermoelemente 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.

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

Galv.-ausschlag: 75,5 Sk Teile *1 Sk Teil = 0,00254⁰*

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

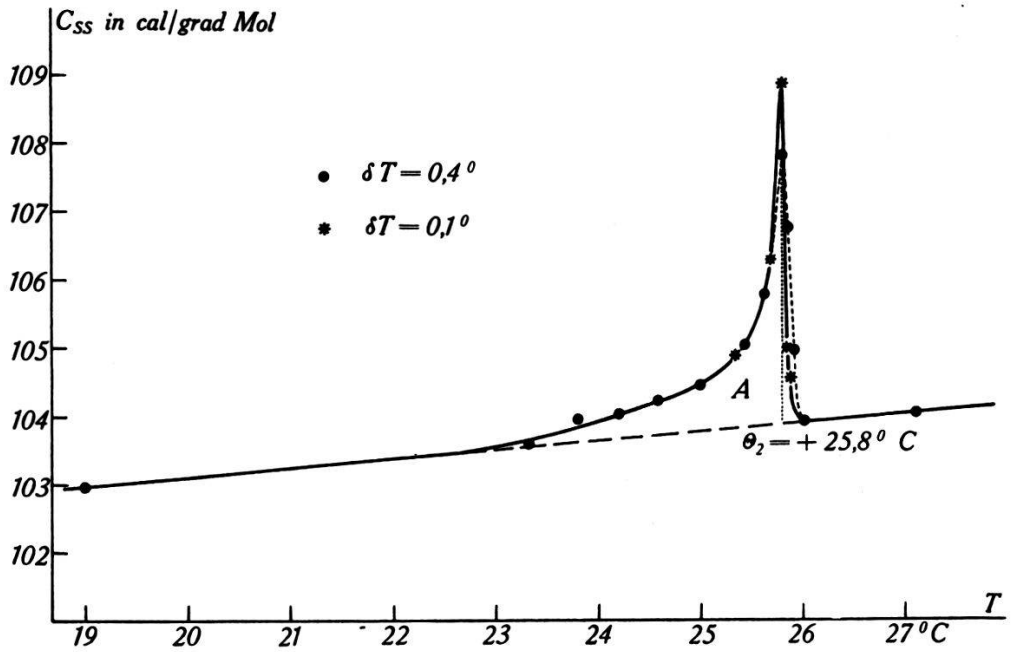

Fig. 4.

23,34, 26,00, 27,10 und 30,28⁰ 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 26,0⁰ 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 δc. Bei + 25,80⁰ C erreicht δc ein Maximum und fällt dann zwischen + 25,80⁰ C und + 26,00⁰ 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	δT in ° C	ΔT in SkT	ΔT in ° C	c_{SS} in cal/grad Mol
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	$103{,}9_5$
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	$104{,}2_5$
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	$105{,}7_5$
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	$106{,}7_5$
25,91	0,0459	2,686	190,1	5,60	0,418	2,9	– 0,0074	$104{,}9_5$
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	$104{,}5_5$

Tabelle 3.

T in ° C	i in Amp.	V in Volt	t_0 in sek.	Q in cal	δT_1 in ° C	ΔT in SkT	ΔT in ° C	c_{SS} in cal/grad Mol
25,34	0,0459	2,680	90,1	2,64	0,197	$1{,}3_5$	– 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	$108{,}8_5$
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	$104{,}5_5$

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 δT 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 Kobeko 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
χ die kubische Kompressibilität bei allseitigem Druck, und
α 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[10]) bestimmt worden sind, leicht berechnen. Mandell gibt für die Elastizitätsmoduln folgende Werte an:

s_{11} =	$46{,}0 \cdot 10^{-10}$ cm²/gr Gew.	s_{66} =	$78{,}7 \cdot 10^{-10}$ cm²/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		

Aus den s_{ik} folgt für die kubische Kompressibilität bei allseitigem Druck (vgl. [11]))

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

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

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

Damit wird $c_p - c_v$ bei $T = 300^0$ 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[13]) 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 δc ist gleich 5 cal/grad Mol, in Übereinstimmung mit dem Wert, welchen KOBEKO 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 δc mit der Temperatur einen ganz anderen Verlauf zeigt als wie er aus dieser LANGEVIN-Funktion folgen würde.

Man kann zeigen (vgl. z. B.[14])), dass die zusätzliche spezifische Wärme δc mit der spontanen Polarisierung P_s in einer durch die folgende Gleichung gegebenen Beziehung steht:

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

ν 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 $x = \frac{\mu (E + \nu P)}{k T}$ ist (μ: Moment der im Seignettesalz vorhandenen elektrischen Dipole; E: äusseres Feld; k: BOLTZMANN'sche Konstante; T: absolute Temperatur). Über die Art der Funktion $L(x)$ wird nichts vorausgesetzt. Zur numerischen Berechnung von δc 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 ctgh $x - \frac{1}{x}$ gesetzt und den so erhaltenen Verlauf von δc 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[15]) der Berechnung zugrundezulegen, indem wir Proportionalität zwischen Dielektrizitätskonstante und P_s annahmen (bei grossem ε 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

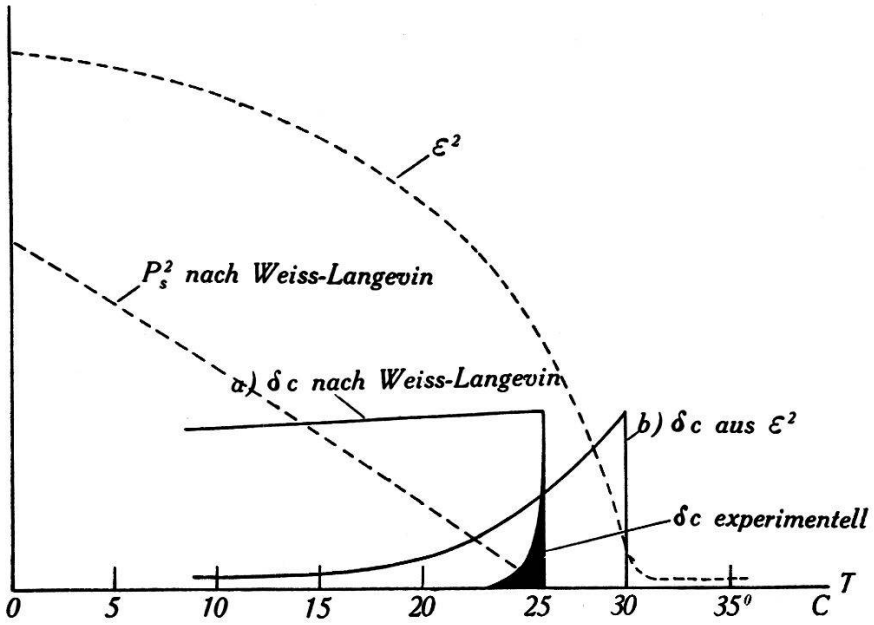

Fig. 5.

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 δc deutet darauf hin, dass ε beim Curiepunkt sehr schnell abnimmt.

Das Integral

$$A = \int_{T_1}^{T_2} \delta c \, d T \; (T_2 \geqq \Theta_2)$$

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

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

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

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

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

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

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 ν-Wertes spricht. Wir müssen aber hier bemerken, dass die von uns verwendeten Werte für ν und P_s einer Grösse des inneren Feldes von nur 500 000 Volt/cm entsprechen, während aus dem elektrokalorischen 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[2]) 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. Kobeko 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. Kobeko 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.