

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 15 (1942)
Heft: IV

Artikel: Die spezifische Wärme seignette-elektrischer Substanzen :
dielektrische Messungen an KD₂PO₄-Kristallen

Autor: Bantle, Werner
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111309>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.03.2025

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

Die spezifische Wärme seignette-elektrischer Substanzen. Dielektrische Messungen an KD_2PO_4 -Kristallen.

Von Werner Bantle.

(10. III. 1942)

Zusammenfassung. Es wird die Anomalie der spezifischen Wärme der seignette-elektrischen Substanzen KH_2AsO_4 , KH_2PO_4 und KD_2PO_4 am oberen Curiepunkt gemessen. Die Versuchsanordnung ist so gewählt, dass in erster Linie die gesamte anomal verbrauchte Wärmemenge $Q_0 = \int \Delta C \cdot dT$ bestimmt werden kann, da daraus der Lorentz-Faktor des inneren Feldes berechnet wird.

Die Herstellung von KD_2PO_4 -Kristallen wird ausführlich beschrieben. Die Dielektrizitätskonstante dieses Kristalls wird sowohl in der ausgezeichneten c -Richtung als auch in der a -Richtung gemessen. Es ergibt sich daraus, dass der obere Curiepunkt von KH_2PO_4 ($\Theta = 123^\circ \text{K}$) beim Ersatz des Wasserstoffs durch Deuterium um 90° nach höheren Temperaturen verschoben wird. Dies ist weitaus der grösste bisher bekannte Isotopeneffekt.

Aus den mit Hilfe der Braunschen Röhre an KD_2PO_4 aufgenommenen Hysteresiskurven werden die Sättigungspolarisation, die Remanenz, das Koerzitivfeld und die Verluste in Funktion der Temperatur gewonnen. Am sogenannten unteren Curiepunkt zeigt dieser Kristall ein gegenüber Seignettesalz völlig verschiedenes Verhalten. Dies wird dadurch erklärt, dass die spontane Polarisation bei Seignettesalz für tiefe Temperaturen verschwindet, während sie bei dieser Substanz nur die Möglichkeit zum Umklappen verliert. Damit in Übereinstimmung steht die Tatsache, dass am unteren Curiepunkt von KD_2PO_4 keine Anomalie der spezifischen Wärme gefunden wurde.

1. Einleitung.

Eine Substanz bezeichnet man als seignette-elektrisch, wenn sie in einem gewissen Temperaturgebiet eine spontan auftretende elektrische Polarisation besitzt. Bis jetzt sind zwei Gruppen solcher Kristalle bekannt, nämlich das Seignettesalz mit seinen Mischkristallen (Gruppe I) und die beiden isomorphen Salze KH_2AsO_4 und KH_2PO_4 (Gruppe II). Beide Gruppen stimmen darin überein, dass ihre Vertreter bei hohen Temperaturen paraelektrisch sind, unterhalb einer gewissen Temperatur (der sogenannten oberen Curietemperatur) aber eine spontane elektrische Polarisation aufweisen. Damit verknüpft ist das Auftreten einer elektrischen Hysterese zwischen dem angelegten äusseren Feld und der dadurch erzeugten elektrischen Polarisation. Soweit verhalten sich beide Gruppen analog. Wesentliche Unterschiede treten erst bei der sogenannten unteren Curietemperatur auf, wo die Hysterese-

erscheinungen wieder verschwinden. Diese Verhältnisse werden in Abschnitt VI diskutiert.

Das Auftreten einer spontanen Polarisation drängt natürlich zu einem Vergleich mit den ferromagnetischen Substanzen. Bei diesen ist mit dem Verschwinden der spontanen Magnetisierung am Curiepunkt eine Anomalie der spezifischen Wärme verbunden, welche anschaulich die zusätzliche Energie zeigt, die zum Aufbrechen der spontanen Magnetisierung zugeführt werden muss.

Wie BUSCH¹⁾ zeigte, lässt sich das dielektrische Verhalten von KH_2AsO_4 und KH_2PO_4 gut erklären, indem die Weiss'sche Theorie der ferromagnetischen Substanzen erweitert wird. In der Nähe des Curiepunkts sind diese Erweiterungen jedoch vernachlässigbare Korrekturglieder, so dass für dieses Temperaturgebiet die Ergebnisse der Weiss'schen Theorie ohne weiteres übertragen werden können. Man hat deshalb bei den seignette-elektrischen Substanzen sowohl beim Entstehen als auch beim Verschwinden der spontanen Polarisation eine Anomalie der spezifischen Wärme zu erwarten.

Unter der Voraussetzung, dass das äussere elektrische Feld $E = 0$ ist und dass die Polarisation P des Kristalls dargestellt werden kann als Funktion von $\frac{F}{T}$, also $P_s = \varphi\left(\frac{F}{T}\right)$, wobei F das innere Feld am Ort eines Dipols bedeutet, welches definiert ist als $F = E + fP$ ($f = \text{const} = \text{Lorentzfaktor}$), kann (vgl. ²⁾) mit Hilfe der Thermodynamik folgender Zusammenhang zwischen der zusätzlichen spezifischen Wärme ΔC und der spontanen Polarisation P_s abgeleitet werden:

$$\Delta C = -\frac{1}{2} \cdot f \cdot \frac{dP_s^2}{dT}. \quad (1)$$

Der Lorentzfaktor f hängt ab von der Kristallstruktur und der Verteilung der Dipole darin. Für kubische Kristalle wird $f = \frac{4\pi}{3}$, jedoch kann f im Prinzip auch negativ werden. Für Seignettesalz fand MÜLLER aus dielektrischen Messungen einmal den Wert $2,314^3)$, ein zweites Mal den Wert $3,0 \pm 0,2^4)$. Für KH_2PO_4 hat BUSCH¹⁾ zwei Lorentzfaktoren eingeführt. Der eine, f_D genannt, verknüpft die Gesamtpolarisation mit dem Feld am Ort eines Dipols, im Gegensatz zu f_U , welcher die Gesamtpolarisation mit der Feldstärke an einem dipolfreien Gitterpunkt verbindet. BUSCH findet für f_D den Wert $0,42$ während $f_U = 5$ einer Arbeit von MÜLLER⁵⁾ entnommen werden kann. Mit diesen Werten für die Lorentzfaktoren und dem experimentell bekannten Zusammenhang zwi-

schen spontaner Polarisation und Temperatur erwartet man laut Gleichung (1) am oberen Curiepunkt eine Vergrößerung und am unteren Curiepunkt eine Verkleinerung der normalen spezifischen Wärme.

Die gesamte Wärmemenge Q_0 , die dem Kristall während des Abbaus des inneren Feldes zugeführt werden muss, ergibt sich nach Gleichung (1) zu

$$Q_0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C \cdot dT = \frac{1}{2} \cdot f \cdot P_s^2(T_1) = \frac{1}{2} \cdot f \cdot P_{s, \max}^2 \quad (2)$$

Sofern es gelingt Q_0 zu messen, erlaubt diese Gleichung eine bequeme Bestimmung des Lorentzfaktors, die überdies gegenüber den dielektrischen Methoden den Vorteil hat, dass nur eine einzige theoretische Voraussetzung $\left(P = f \left(\frac{F}{T}\right)\right)$ gemacht wurde. Im Prinzip könnte natürlich auch Gleichung (1) dazu verwendet werden, jedoch ist speziell bei KH_2AsO_4 der Abfall der spontanen Polarisation mit der Temperatur dermassen steil, dass $\frac{dP_s^2}{dT}$ nur ungenau bestimmt werden kann. Bei bekanntem Lorentzfaktor kann jedoch Gleichung (1) zur Kontrolle des Temperaturganges von ΔC dienen, der mit demjenigen von $\frac{dP_s^2}{dT}$ übereinstimmen sollte.

Den ersten qualitativen Nachweis einer solchen Wärmeanomalie am oberen Curiepunkt von Seignettesalz fanden KOBÉKO und NELIDOW⁶⁾. Genauere Messungen machte RUSTERHOLZ⁷⁾. Er fand eine deutliche Anomalie beim oberen Curiepunkt mit einem gesamten anomalen Wärmeverbrauch von 2,1 cal/Mol. Mit dem neuesten Maximalwert der spontanen Polarisation von $2,4 \cdot 10^{-7}$ Clb/cm²⁸⁾ entspricht dies nach Gleichung (2) einem Lorentzfaktor von 2,1, was mit den Werten 2,3—3 von MÜLLER gut übereinstimmt. Die Grösse von ΔC und dessen Verlauf mit der Temperatur stimmt jedoch nicht mit dem theoretisch erwarteten überein.

Nach den Messungen von RUSTERHOLZ hat ΔC nur in einem Temperaturgebiet von 3° einen von Null wesentlich verschiedenen Wert und erreicht am Curiepunkt den Maximalwert von 5 cal/Mol. Entsprechend dem Verlauf von $P_s(T)$ und der Gleichung (1) sollte jedoch der Maximalwert nur 0,3 cal/Mol betragen, dafür müsste sich aber ΔC über ein Temperaturgebiet von 20° erstrecken.

Da aber die normale spezifische Wärme von Seignettesalz in der Umgebung der Curiepunkte schon einen Wert von ca. 100 cal/Mol hat, ist der theoretisch zu erwartende maximale Sprung

von 0,3 cal/Mol nur 0,3%, was im allgemeinen kleiner ist als die Messgenauigkeit. Es ist deshalb nicht sehr erstaunlich, dass die späteren Versuche ⁹⁾ ¹⁰⁾ ¹¹⁾ diese Anomalie überhaupt nicht feststellen konnten. Einzig WILSON¹²⁾ fand sowohl am unteren als auch am oberen Curiepunkt von Seignettesalz eine Andeutung der Anomalie, deren Vorzeichen mit der Theorie übereinstimmt. Auch aus dieser Messung lässt sich jedoch nur folgern, dass die Anomalie kleiner als 1% ist.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, nochmals die Messung der Anomalie an Seignettesalz zu versuchen, dann aber hauptsächlich an den seignette-elektrischen Salzen der Gruppe II die Richtigkeit der Gleichungen (1) und (2) zu prüfen. Nach den dielektrischen Messungen von BUSCH¹⁾ sollte nämlich z. B. am oberen Curiepunkt von KH_2AsO_4 ein Sprung der spezifischen Wärme von mindestens 30 cal/Mol auftreten, also ein Effekt, der 100mal so gross ist, wie der an Seignettesalz erwartete.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von KD_2PO_4 , d. h. Kaliummetaphosphat, in welchem der Wasserstoff durch Deuterium ersetzt ist. An dieser Substanz sollte die aus theoretischen Gründen erwartete Verschiebung der Curietemperatur, sowie die dielektrischen Daten über ein möglichst grosses Temperaturgebiet gemessen werden. Überdies bestand die Aussicht, die spezifische Wärme nicht nur am oberen, sondern auch am unteren Curiepunkt messen zu können.

II. Herstellung der Substanzen.

1. *Seignettesalz*. Das zu den Messungen an dieser Substanz verwendete Material bestand aus 5 gleichen Kristallplatten. Ihre Kantenlängen waren $1,5 \cdot 31 \cdot 31$ mm.

2. KH_2AsO_4 . An dieser Substanz wurden zwei Messreihen ausgeführt. Die erste Probe bestand aus 28,066 g reinem KH_2AsO_4 von Kahlbaum, welches grob kristallisiert käuflich ist. Das Salz wurde noch im Mörser fein zermahlen.

Das Material der zweiten Probe (25,747 g) wurde durch Zermahlen einiger Einkristalle erhalten. Diese sind aus einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxyd und Arsensäure durch langsames Absenken der Temperatur gezüchtet worden. (Näheres bei ¹⁾.)

3. KH_2PO_4 . Auch zur Messung dieser Substanz wurden einige Einkristalle (23,4 g) zerkleinert, die analog zu KH_2AsO_4 gezüchtet worden sind.

4. KD_2PO_4 . Dieses Salz ist erstmals von UBBELOHDE und WOODWARD¹³⁾ sowie ROBERTSON und UBBELOHDE^{14) 15)} hergestellt worden, und zwar dadurch, dass KH_2PO_4 in schwerem Wasser öfters gelöst und wieder ausgefällt wurde. Beim Versuch, einen KD_2PO_4 -Kristall zu züchten, stellte man zwei merkwürdige Tatsachen fest: Erstens fiel aus einer übersättigten KD_2PO_4 -Lösung ein Salz aus, welches monoklin ($a = 7,37 \text{ \AA}$; $b = 14,73$; $c = 7,17$; $\beta = 92^\circ$) kristallisiert war und nicht tetragonal wie KH_2PO_4 ($a = 7,43 \text{ \AA}$; $c = 6,97$). Nachdem aber das fein gepulverte, monokline KD_2PO_4 einige Tage unter Luftabschluss bei Zimmertemperatur gelagert war, hatte es sich vollständig in tetragonales KD_2PO_4 umgewandelt. Zweitens erwies es sich als äusserst schwierig, überhaupt einen grösseren Kristall zu züchten. Erst nachdem ein Keim von KH_2PO_4 in die KD_2PO_4 -Lösung gebracht wurde, gelang nach vielen missglückten Versuchen die Herstellung eines trüben Kristalls, der tetragonal kristallisiert war.

Da wir zur Messung der spezifischen Wärme nur pulverförmiges KD_2PO_4 brauchten, hofften wir, diese letzte Schwierigkeit umgehen zu können. Überdies vermuteten wir die Ursache für die schlechte Kristallisierbarkeit darin, dass der Wasserstoff durch den Austauschprozess nur teilweise ersetzt wurde, so dass sich schlussendlich ein Mischkristall von KH_2PO_4 und KD_2PO_4 bildete, was bei geringfügigen Verschiedenheiten der Gitterkonstanten zu Wachstumsstörungen führen kann. Wir waren aus diesem Grunde bemüht, möglichst überhaupt keinen Wasserstoff in unser Salz zu bekommen und setzten es deshalb zusammen aus D_2O (99,6-proz.), K_2CO_3 (Merck, pro analysi) und P_2O_5 (Merck, pro analysi). Zur Herstellung diente die in Fig. 1 dargestellte Anordnung.

In das Gefäss *A* wurde eine genau gewogene Menge P_2O_5 gebracht, in die Flasche *B* etwas D_2O . Durch teilweise Evakuierung mit nachfolgendem Luftabschluss von *A* und *B* und leichtes Erwärmen der Heizplatte *H* konnte ein langsames Hinüberdiffundieren des D_2O von *B* nach *A* erreicht werden. Der Kühllansatz *K* war dabei mit heissem Wasser gefüllt. In der Flasche *A* bildete sich folglich $P_2O_5 + 2 D_2O \rightarrow 2 D_2PO_4$, also die Deutero-Orthophosphorsäure. Dieser Prozess wurde sehr langsam ausgeführt, damit die grosse Bildungswärme abgeleitet werden konnte, da sonst durch zu starke örtliche Erhitzungen die entstehende Säure gelb gefärbt war. In analoger Weise wurde aus D_2O und K_2CO_3 die Deutero-Kalilauge KOD hergestellt. Durch Zusammengiessen von D_3PO_4 und KOD im richtigen Mengenverhältnis erhielten wir, da D_2O im Überschuss vorhanden war, eine Lösung von KD_2PO_4 in schwe-

rem Wasser. Diese Lösung wurde in die Flasche *B* eingefüllt und indem nun sowohl *K* als auch *A* gekühlt wurden, konnte ihr unter vermindertem Druck nach Belieben schweres Wasser entzogen werden. Das gelöste Salz fiel dann in *B* aus.

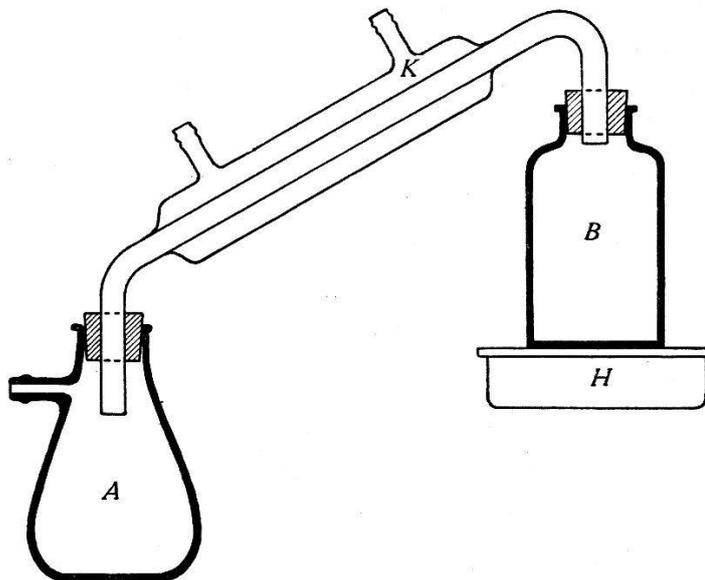


Fig. 1.

Bei allen provisorischen Messungen an dem auf diese Weise gewonnenen KD_2PO_4 konnte keine Anomalie der spezifischen Wärme festgestellt werden. Röntgenaufnahmen*) nach der Methode von Debye und Scherrer bestätigten, dass auch dieses Salz sofort nach der Ausfällung in einer niedrigeren Symmetrieklasse kristallisiert war und sich erst im Verlauf einiger Tage in tetragonales KD_2PO_4 verwandelte. Trotzdem wurde auch nach wochenlanger Lagerung keine Andeutung eines Curiepunktes bei der Messung der spezifischen Wärme von Zimmertemperatur bis 80°K gefunden. Um anhand des Temperaturverlaufs der Dielektrizitätskonstante festzustellen, ob diese Substanz überhaupt nicht mehr seignetteelektrisch sei, oder ob nur der Curiepunkt zu noch tieferen Temperaturen verschoben sei, versuchten wir einen Einkristall zu züchten. Wir stellten zu diesem Zweck eine bei ca. 40°C gesättigte KD_2PO_4 -Lösung her. Die sich beim Absenken der Temperatur bildenden Kristalle hatten alle die Form langer und dünner Nadeln, die für die Messungen unbrauchbar waren. Da man bei KH_2PO_4 den Kristallhabitus durch eine kleine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Lösung verändern kann, wurde auch hier auf diese Weise versucht, die Nadeln zu grösserem Dickenwachstum anzuregen, jedoch vergebens. Nun

*) Ausgeführt von dipl. phys. M. DE QUERVAIN.

entschlossen wir uns, als Keim ein winziges KH_2PO_4 -Kriställchen in eine Lösung von 130 cm^3 einzusetzen und konnten damit erreichen, dass sowohl dieser Keim wuchs, als auch am Boden einige Kristalle entstanden, die den normalen Habitus der KH_2PO_4 -Kristalle aufwiesen. Durch äusserst langsames Absenken der Temperatur von 40°C auf 23°C gelang es uns, am eingehängten Keim einen $5,7 \text{ g}$ schweren und vollständig klaren KD_2PO_4 -Kristall zu züchten. Alle dielektrischen Messungen sind an Kristall-Platten ausgeführt worden, die dieser Mutterlösung entstammten. Dabei wurde der obere Curiepunkt bei 213°K festgestellt. Als wir daraufhin Kristalle zerkleinerten und daran die spezifische Wärme bestimmten, zeigte sich eine deutliche Anomalie bei dieser Temperatur. Es ist somit anzunehmen, dass KD_2PO_4 , welches durch rasches Ausfällen aus der Lösung anfänglich monoklin kristallisiert ist und erst nach einigen Tagen in die tetragonale Kristallform übergeht, nicht seignette-elektrisch ist, während KD_2PO_4 , welches durch langsames Auskristallisieren aus einer mit einem tetragonalen Keim geimpften Lösung erhalten wird, diese Eigenschaft aufweist. Die Ursache für dieses so verschiedene Verhalten einer chemisch und kristallographisch gleichen Substanz sehen wir in der Tatsache, dass das schnell ausgefällte KD_2PO_4 bei der Umwandlung in mikroskopisch kleine Teilchen (Grössenordnung 10^{-3} cm) zerfällt, wodurch die Weiss'schen Bezirke wahrscheinlich zu stark unterteilt werden. Die Feinheit der Substanz ist auf den Pulveraufnahmen eindeutig festzustellen, da die Interferenzlinien nach der Umwandlung kontinuierlich erscheinen, während sie vorher aus einzelnen Punkten zusammengesetzt sind.

Um genügend KD_2PO_4 -Pulver ($9,116 \text{ g}$) zur Messung der spezifischen Wärme zu erhalten, wurden die 130 g D_2O nochmals bei 40° mit KD_2PO_4 gesättigt, mit einem kleinen KH_2PO_4 -Keim geimpft und dann während 30 Tagen stetig auf 23°C abgekühlt. Von den so erhaltenen Kristallen wurden 5 Stück, und zwar durchwegs solche ohne KH_2PO_4 -Keim, im Mörser zerkleinert.

III. Methode und Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme.

1. *Seignettesalz.* Da das Resultat unserer Messungen an Seignettesalz zwar die Resultate von KOBÉKO und NELIDOW⁶⁾ und RUSTERHOLZ⁷⁾ nicht bestätigte, dafür aber in Übereinstimmung ist mit dem theoretisch erwarteten Resultat und den Messresultaten^{9) 10) 11) 12)}, soll die verwendete Messanordnung hier nur kurz skizziert werden.

Die Messungen wurden in einem Vakuum-Differentialkalorimeter ausgeführt. Da jedoch der Verdacht bestand, dass das innere Feld des Kristalls und dadurch natürlich auch die Anomalie der spezifischen Wärme durch Zermahlen der Substanz verändert werden könnte, wurden ganze Kristallplatten verwendet. Diese wickelten wir in ein Silkoband, d. h. ein Gewebe aus Seide und Widerstandsdraht, ein. Als Vergleichssubstanz diente Steinsalz, wovon ebenfalls 5 Kristallplatten geschnitten und in Silkoband eingewickelt wurden. Beide Salze verschlossen wir in zwei allseitig eng anschliessende Kupferbecher. Der gleiche Strom wurde nun während einer mit einer automatischen Stoppuhr gemessenen Zeit durch beide Silkobänder geschickt. Beide Salze erhielten dadurch eine bekannte Wärmemenge zugeführt und erwärmten sich mit ihren Kupferbehältern. Der Verlauf der Temperaturdifferenz zwischen den beiden sich im Hochvakuum befindenden Behältern mit der Zeit konnte durch eine Thermosäule, bestehend aus 8 Kupfer-Konstantan-Thermoelementen, gemessen werden und wurde in gleicher Weise wie bei RUSTERHOLZ⁷⁾ ausgewertet.

2. KH_2AsO_4 ; KH_2PO_4 ; KD_2PO_4 . Bei den Messungen an Seignettesalz sind zwei Umstände unangenehm aufgefallen.

Erstens dauerte es viele Stunden, bis die spezifische Wärme bei einer bestimmten Temperatur gemessen war, da zuerst in einem äusserst genau arbeitenden Thermostaten sowohl die Seignettesalz- als auch die Steinsalzplatten auf die bestimmte Temperatur gebracht werden mussten. Dann wurde während kurzer Zeit geheizt und anschliessend daran musste der Temperaturverlauf während ca. 40 Min. verfolgt werden. Eine solche Messreihe lieferte dann einen Punkt der Kurve $C(T)$, die wir aufzunehmen hatten.

Zweitens bestand nach den Ergebnissen von RUSTERHOLZ⁷⁾ die Möglichkeit, dass die ganze Anomalie in einem viel kleineren Temperaturgebiet auftrat, als nach der Theorie und dem Verlauf der spontanen Polarisierung mit der Temperatur zu erwarten war. Wir waren deshalb gezwungen, die spezifische Wärme bei sehr vielen, nahe beieinanderliegenden Temperaturen zu bestimmen, da sonst die Möglichkeit bestand, dass die Anomalie unbemerkt zwischen zwei Messpunkten blieb.

Für unsere Messungen an den Salzen der Gruppe II verwendeten wir aus diesen Gründen eine Methode, die diese beiden Unannehmlichkeiten nicht besitzt. Die neue Methode liefert in erster Linie die gesamte anomal zugeführte Wärmemenge und

erst indirekt die spezifische Wärme in Funktion der Temperatur. Da wir jedoch entsprechend den in der Einleitung gemachten Ausführungen den uns interessierenden Lorentzfaktor aus dieser anomalen Wärmemenge berechnen, ist diese Methode für unsere Zwecke besser geeignet.

Das Prinzip dieses Messverfahrens ist sehr einfach: Man führt dem zu messenden Salz dauernd in irgend einer gut messbaren Form Wärme zu und misst dauernd seine Temperatur. Dadurch erhält man den Wärmeinhalt Q in Funktion der Temperatur T . Solange die spezifische Wärme $C = \frac{dQ}{dT} = \text{const} = C_0$ ist, bildet $Q(T)$ eine Gerade. Die am oberen Curiepunkt erwartete Vergrößerung von C würde dann einfach eine Vergrößerung der Neigung der Funktion $Q(T)$ bewirken und oberhalb der Curietemperatur wäre wieder ein geradliniger Verlauf zu erwarten. Diese zweite Gerade könnte dargestellt werden durch $Q(T) = C_0 T + Q_0$, wobei Q_0 die anomal zugeführte Wärmemenge bedeutet. Im Prinzip erhält man also Q_0 aus der Differenz der Achsenabschnitte der beiden geradlinigen Kurvenäste und die spezifische Wärme für jede Temperatur als Ableitung der $Q(T)$ -Kurve.

Das verwendete Kalorimeter ist in Fig. 2 dargestellt. Es besteht im wesentlichen aus 3 einander umschliessenden zylindrischen Gefässen. Der innere Kupferbecher ist an dünnen Seidenfäden aufgehängt und enthält die pulverförmige Messsubstanz. Einige Kupferdrähte quer durch das Salz sorgen für möglichst gleichmässige Temperaturverteilung. Auf dem mittleren Kupferbecher ist, durch eine dünne Glimmerschicht isoliert, ein Widerstandsdraht von 150 Ohm aufgewickelt. Der äussere Becher schliesst die ganze Anordnung luftdicht gegen die flüssige Luft ab, in die das Kalorimeter eingetaucht wird.

Die Wärme wird dem Salzbehälter durch Strahlung vom Heizungsbecher zugeführt. Für die zeitliche Erwärmung des Salzbehälters gilt dann:

$$\frac{dQ}{dt} = (c \cdot m + c_{Cu} \cdot m'_{Cu}) \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

wobei c = spezifische Wärme des Salzes
 m = Masse des Salzes
 c_{Cu} = spezifische Wärme des Kupfers
 m'_{Cu} = Masse des Kupferbechers.

Die pro Sekunde eingestrahelte Wärmemenge $\frac{dQ}{dt}$ ist bei gleicher geometrischer Anordnung nur eine Funktion des Gasdrucks und der Temperaturdifferenz zwischen Salzbehälter und Heizungs-

becher. Sie kann somit gemessen werden, indem der Salzbehälter durch einen genau gleichen Behälter mit Kupfer ersetzt wird. Bei gleichem Druck und gleicher Temperaturdifferenz liefert dann eine

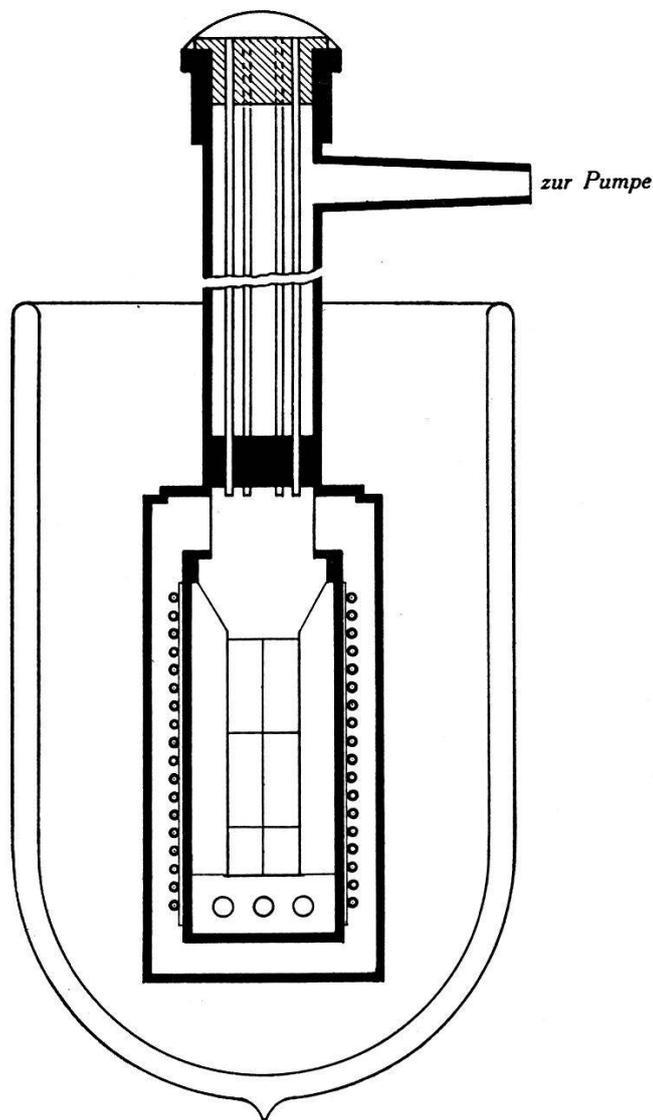


Fig. 2.

Bestimmung des Temperaturganges mit der Zeit die eingestrahelte Wärmemenge:

$$\frac{dQ}{dt} = c_{Cu} \cdot m_{Cu} \cdot \frac{dT_{Cu}}{dt} \quad (4)$$

wobei m_{Cu} = Masse des Kupferbechers + Elektrolytkupfer. Aus Gleichung (3) und (4) erhält man die spezifische Wärme c in cal/g, Grad:

$$c = \frac{c_{Cu} m_{Cu} \frac{dT_{Cu}}{dt}}{m \frac{dT}{dt}} - \frac{c_{Cu} m'_{Cu}}{m} \quad (5)$$

Da somit die spezifische Wärme aus einem Vergleich des Temperaturganges der zu messenden Substanz und des Temperaturganges von Kupfer bestimmt wird, ist es nötig, in beiden Fällen gleiche Temperaturdifferenz zwischen Heizbecher und Versuchskörper und gleiches Vakuum zu haben.

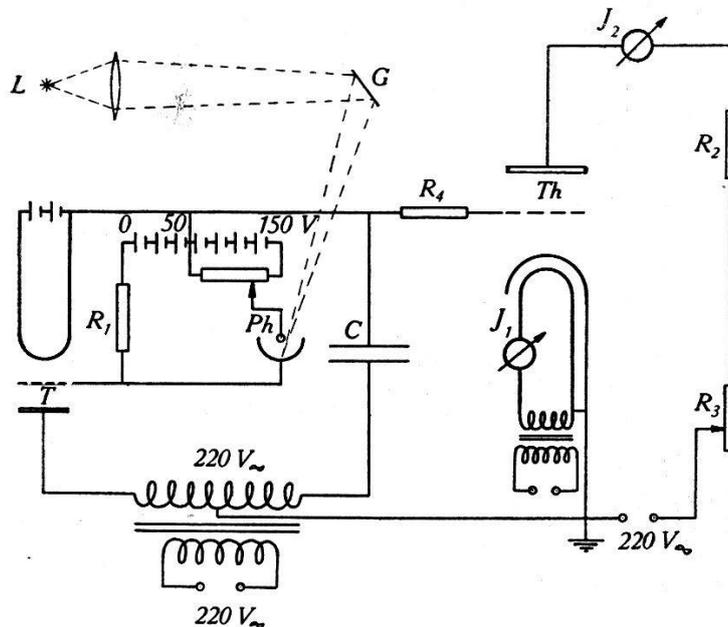


Fig. 3.

L: Galvanometerbeleuchtung; *G*: Galvanometerspiegel; *Ph*: Photozelle (AEG, gasgefüllt); *T*: Triode (Telefunken A 415); *Th*: Thyatron (AEG 1430); *J*₁: 6 Amp.; *J*₂: 4 Amp. maximal; *C*: 1000 pF; *R*₁: 1 MΩ; *R*₂: Heizspirale (150 Ω); *R*₃: 1000 Ω; *R*₄: 50000 Ω.

Die Temperaturdifferenz ΔT wird durch eine sehr genaue automatisch arbeitende Phasenverschiebungsschaltung konstant gehalten. Das Schaltschema ist in Fig. 3 aufgezeichnet. Die Temperaturdifferenz ΔT wird durch Vergleich der Thermospannung eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements mit einem Kompensationsapparat dauernd gemessen. Als Nullinstrument dient ein Galvanometer ($3,2 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm, m) dessen 4 m langer Lichtzeiger auf die Photozelle *Ph* fällt. Dieser Lichtzeiger reguliert den Strom durch die Heizwicklung so, dass die Thermospannung zwischen dieser und dem Messgefäß dauernd konstant bleibt. Sinkt nämlich diese Thermospannung, so verschiebt sich der Lichtzeiger auf einer keilförmigen Öffnung vor der Photozelle so, dass mehr Licht auf die Photozelle fällt. Dadurch ändert sich die Gitterspannung der Triode A 415 und damit deren Innenwiderstand, wodurch die Phase der Gitterspannung am Thyatron gegenüber der Anodenspannung so verschoben wird, dass der Strom durch den Heizwiderstand etwas steigt und dadurch die Temperaturdifferenz ΔT

wieder den ursprünglichen Wert erreicht. Durch richtige Einstellung der Gittervorspannung an der Triode und des Regulierwiderstandes R_3 kann durch das Thyatron ein Dauerstrom so einreguliert werden, dass er die Wärmeverluste des ganzen Kalorimeters ungefähr kompensiert. Die Photozelle hat auf diese Weise nur noch kleine Korrekturen auszuführen. Die maximalen Schwankungen des Lichtzeigers betragen dann nur 2 mm, was einer Tem-

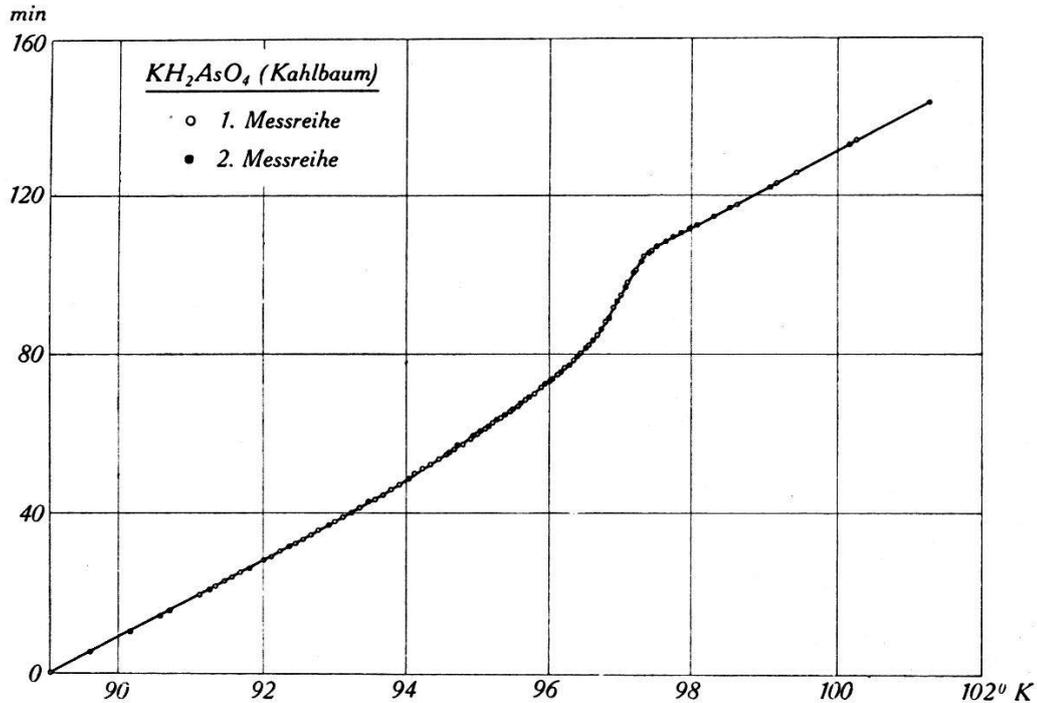


Fig. 4.

Erwärmungszeit in Funktion der Temperatur.

peraturschwankung von $1/100^\circ$ entspricht. Da die Temperaturdifferenz bei den meisten Messungen auf 40° eingestellt wurde, war damit eine Temperaturkonstanz auf 0,025% gewährleistet.

Das Vakuum im Kalorimeter (ca. 10^{-4} mm Hg) wurde hergestellt durch eine rotierende Ölpumpe und eine Quecksilber-Diffusionspumpe. Die Kontrolle des Vakuums geschah mit einem Pirani-Manometer.

Die Temperatur der Messsubstanz wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement, dessen eine Lötstelle in Eiswasser taucht, gemessen. Die Thermospannung konnte an einem Kompensationsapparat abgelesen werden, wobei als Nullinstrument ein empfindliches Galvanometer (Hartmann und Braun $5,3 \cdot 10^{-10}$ Amp/mm,m) Verwendung fand. Die damit erreichte relative Genauigkeit der Temperaturablesung betrug $0,002^\circ$. Die absolute Genauigkeit ist durch das Eisbad und die Eichkurve des Thermoelements wesentlich kleiner, nämlich noch $0,2^\circ$.

Der Gang einer Messung war folgender: Das Kalorimeter (Fig. 2) wurde in flüssige Luft getaucht. Wenn sich das Salz abgekühlt hatte, wurde das Innere des Kalorimeters evakuiert und der Heizungsbecher so lange geheizt, bis zwischen ihm und dem Salzbehälter die gewünschte Temperaturdifferenz erreicht war. Durch Photozelle und Verstärker wurde diese konstant gehalten. Nun erwärmte sich das Salz dauernd, und zwar im allgemeinen

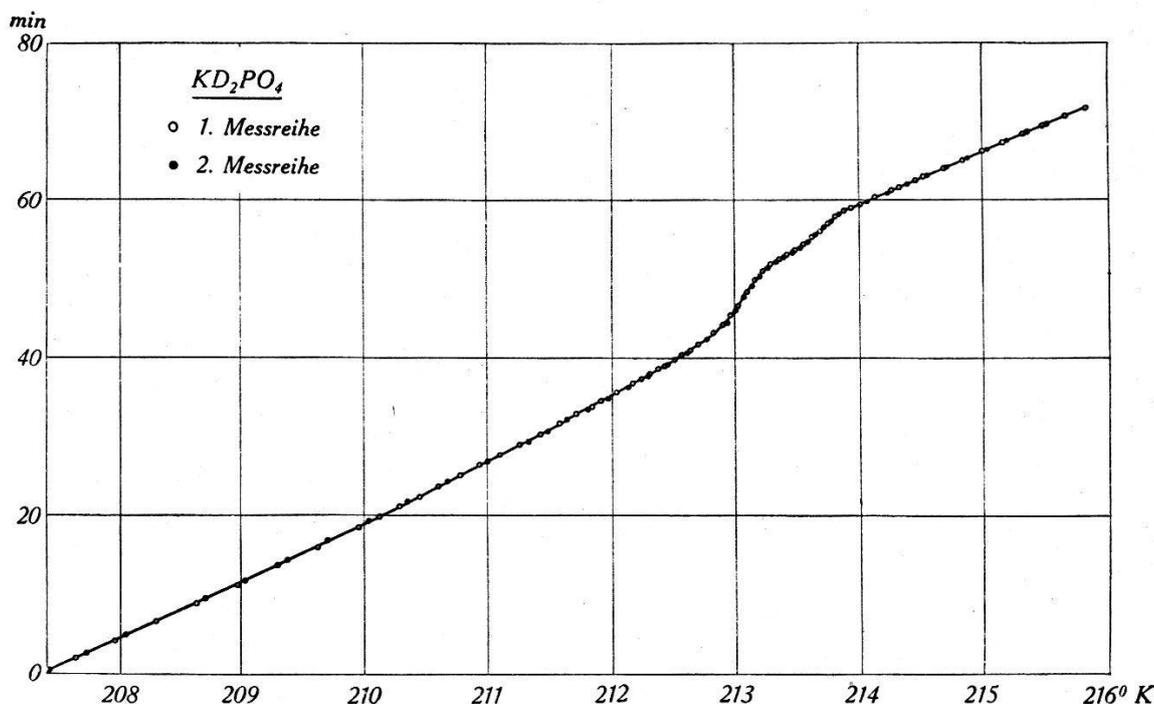


Fig. 5.

Erwärmungszeit in Funktion der Temperatur.

um $1/10$ — $1/50$ Grad pro Minute. Der Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur wurde aufgenommen, indem an einer Stoppuhr die Zeit abgelesen wurde, die das Salz brauchte, um sich um $0,1^\circ$ zu erwärmen. Diese Funktion $T(t)$ wurde graphisch dargestellt. Für KH_2AsO_4 (Kahlbaum) und KD_2PO_4 (Kristalle) sind je 2 Messreihen in Fig. 4 und 5 wiedergegeben. Die Übereinstimmung der Messungen an der gleichen Substanz ist ausgezeichnet, wenn man bedenkt, dass die Messdauer bei KH_2AsO_4 2,5 Stunden und bei KD_2PO_4 1,5 Stunden betrug. Nachdem in dem interessanten Temperaturgebiet einige übereinstimmende Kurven gemessen waren, wurde das Salz ersetzt durch Kupfer und daran ebenfalls $T_{Cu}(t)$ bestimmt. Die Auswertung beider Kurven ergab nach Gleichung (5) die spezifische Wärme bei jeder Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Kupfer wurde dabei nach den Angaben von Landolt-Börnstein berücksichtigt.

IV. Ergebnisse der thermischen Messungen.

Die gemessenen spezifischen Wärmen werden in cal/Mol, Grad angegeben und die Temperatur in absoluten Einheiten.

1. *Seignettesalz*. Bei diesem Salz wurde die spezifische Wärme nur in der Gegend der oberen Curietemperatur gemessen. Es ergab sich im wesentlichen der geradlinige Verlauf.

$$C = 83,8 + 0,15(T - 273)$$

Die maximalen Abweichungen von dieser Geraden erreichten 0,6%. Der theoretisch erwartete Sprung von 0,3% am Curiepunkt war nicht festzustellen. Dies ist in Übereinstimmung mit allen Autoren, ausgenommen KOBÉKO und NELIDOW⁶⁾ sowie RUSTERHOLZ⁷⁾. Diese Forscher scheinen ein Salz gemessen zu haben, bei welchem die Anomalie erst sehr nahe am Curiepunkt auftritt, dafür dann aber grössere Werte annimmt. Da die Curietemperatur in der Nähe der Zimmertemperatur liegt, hat vielleicht sehr langes Lagern einen solchen Temperungseinfluss. Möglicherweise spielt auch der Reinheitsgrad der Substanz eine Rolle, jedoch besteht offenbar kein prinzipieller Unterschied zwischen amerikanischem und europäischem Seignettesalz wie WILSON¹²⁾ vermutet.

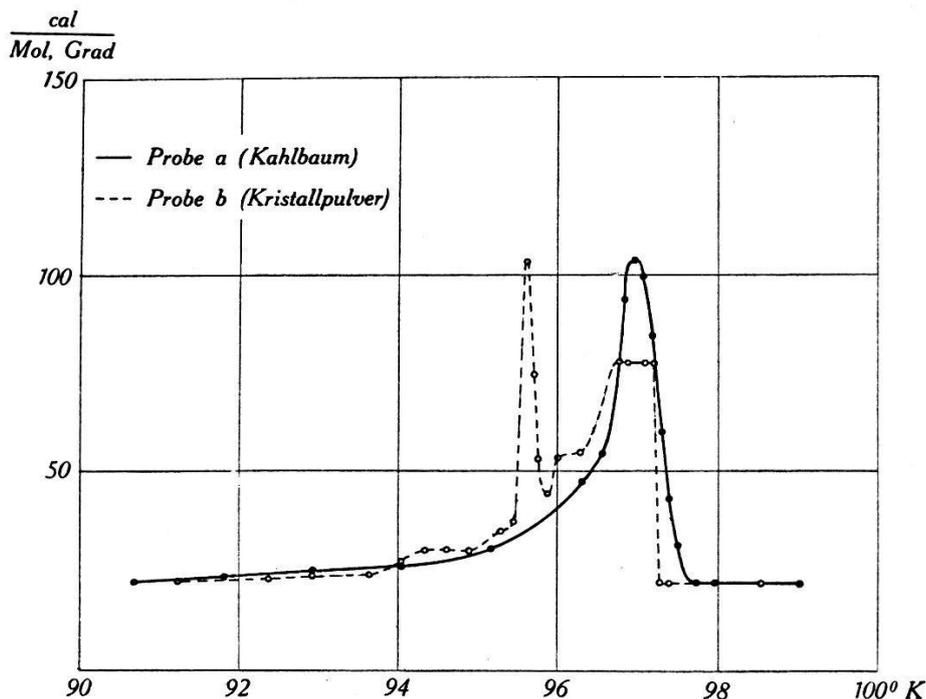


Fig. 6.

Spezifische Wärme von KH_2AsO_4 .

2. KH_2AsO_4 . Unsere Messungen an dieser Substanz haben wir in einer kurzen Notiz schon früher veröffentlicht¹⁶⁾. Es wurden zwei Proben gemessen (Fig. 6), nämlich KH_2AsO_4 von Kahlbaum (Kurve a) und KH_2AsO_4 , bestehend aus einigen von uns gezüch-

teten Kristallen, die dann im Mörser verrieben wurden (Kurve *b*). Der unregelmässige Verlauf der Kurve *b* war beliebig reproduzierbar und wurde weder durch längeres Abkühlen noch durch öfteres Abkühlen und Erwärmen verändert. Beide Salze hatten denselben anomalen Wärmeverbrauch, nämlich 84,1 resp. 84,7 cal/Mol. Mit der von BUSCH¹⁾ gemessenen Sättigungspolarisation von $5 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm² berechnet sich daraus nach Gleichung (2) der Lorentz-faktor zu 0,50 für beide Proben. Wieso die beiden Proben einen so verschiedenen Verlauf der spezifischen Wärme zeigen, ist noch nicht geklärt. Wir vermuten jedoch, dass Kurve *b* aufzufassen ist als eine Überlagerung einiger Kurven *a* mit unter sich verschiedenen Curietemperaturen. Die dadurch postulierte Curiepunktsverschiebung könnte durch innere Spannung, herrührend vom Zerkleinerungsprozess, bedingt sein. Leider ist der Zusammenhang zwischen Curietemperatur und allseitigem Druck erst für Seignettesalz bekannt¹⁷⁾. Da Seignettesalz weicher ist als KH_2AsO_4 können die an Seignettesalz gemessenen Werte nur eine ganz rohe Abschätzung liefern. Einzelne Teile der Probe *b* müssten danach innere Spannungen bis 125 kg/cm² aufweisen.

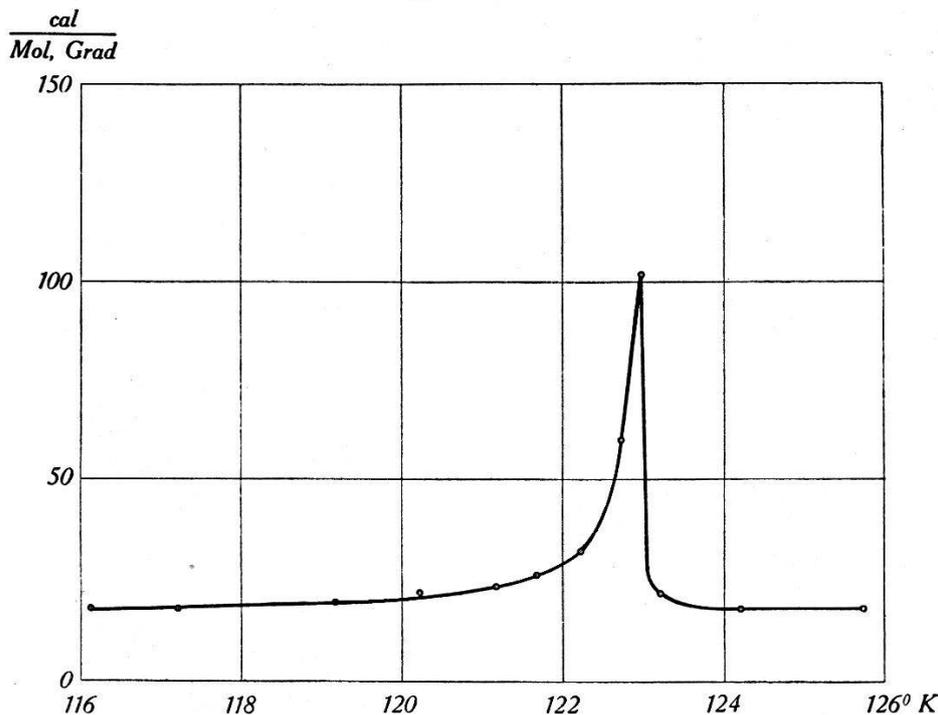


Fig. 7.

Spezifische Wärme von KH_2PO_4 .

3. KH_2PO_4 . Eine provisorisch geeichte Messung an dieser Substanz veröffentlichten wir schon im Jahre 1939¹⁸⁾. Das gemessene Salz bestand aus einigen zerkleinerten Einkristallen. Man könnte somit einen Verlauf der spezifischen Wärme entsprechend

der Kurve *b* bei KH_2AsO_4 erwarten. Wie Fig. 7 zeigt, ist dies jedoch nicht der Fall. Der maximale Wert von ΔC ist für KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 ungefähr derselbe. Der anomale Wärmeverbrauch beträgt jedoch für KH_2PO_4 nur 57,3 cal/Mol. BUSCH¹⁾ gibt für dieses Salz die Sättigungspolarisation mit $4,3 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm² an, während wir 4,95 Clb/cm² gemessen haben. Wir verwenden unseren Wert, da er mit derselben Apparatur bestimmt wurde, wie derjenige von KD_2PO_4 und deshalb relativ genauer sein dürfte. Wir berechnen daraus einen Lorentzfaktor 0,37. Dieser Wert stimmt gut mit dem von BUSCH¹⁾ aus einer wahrscheinlichen Dipolzahl von $2 \cdot 10^{22}$ pro cm³ und einem angenommenen Dipolmoment von $1,6 \cdot 10^{-18}$ ESE berechneten Lorentzfaktor f_D von 0,42 überein, jedoch nicht mit dem kürzlich von STEPHENSON und HOOLEY¹⁹⁾ gemessenen Wert von 0,7.

4. KD_2PO_4 . Dieses Salz ist speziell interessant, weil sein oberer Curiepunkt gegenüber demjenigen von KH_2PO_4 um 90° nach höheren Temperaturen verschoben ist, wodurch auch der sogenannte untere Curiepunkt in ein Temperaturgebiet gerückt

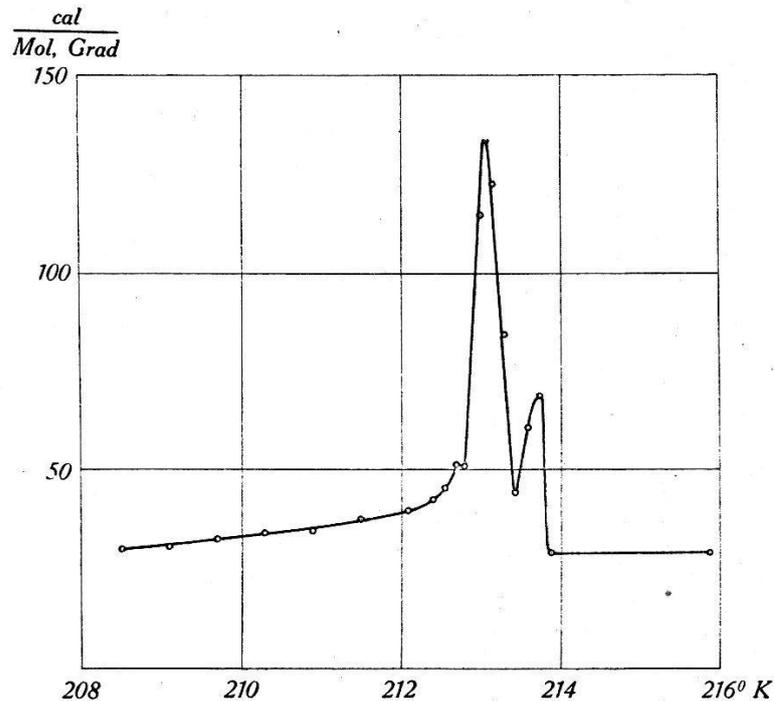


Fig. 8.

Spezifische Wärme von KD_2PO_4 .

wird, das mit flüssiger Luft bequem vermessen werden kann. Das Messresultat an pulverisierten Einkristallen in der Nähe der oberen Curietemperatur ist in Fig. 5 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die spezifische Wärme wieder einen unregelmässigen, aber gut reproduzierbaren Verlauf zeigt. Die Auswertung der Fig. 5

ergibt Fig. 8. Ein Teil des Salzes scheint seinen Curiepunkt bei $213,1^{\circ}\text{K}$, der andere, kleinere Teil bei $213,8^{\circ}\text{K}$ zu haben. Der anomale Wärmeverbrauch bei der oberen Curietemperatur beträgt $100,3\text{ cal/Mol}$. Da die maximale spontane Polarisation von uns in Abschnitt V zu $4,83 \cdot 10^{-6}\text{ Clb/cm}^2$ gemessen wird, bedeutet dies einen Lorentzfaktor von $0,68$.

Unsere Messungen an dieser Substanz wurden ausgeführt bis unterhalb des sogenannten unteren Curiepunkts, d. h. bis zu jenen Temperaturen, bei denen die Hysteresiskurve praktisch wieder in eine Gerade übergegangen ist und die Dielektrizitätskonstante wieder klein und konstant wird. Wir fanden jedoch nirgends eine Andeutung einer negativen Anomalie der spezifischen Wärme (Fig. 9). Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen von J. MENDELSSOHN und K. MENDELSSOHN²⁰⁾ an KH_2PO_4 , wobei auch am oberen Curiepunkt eine deutliche Anomalie festgestellt wurde, jedoch am unteren Curiepunkt nichts Analoges gefunden

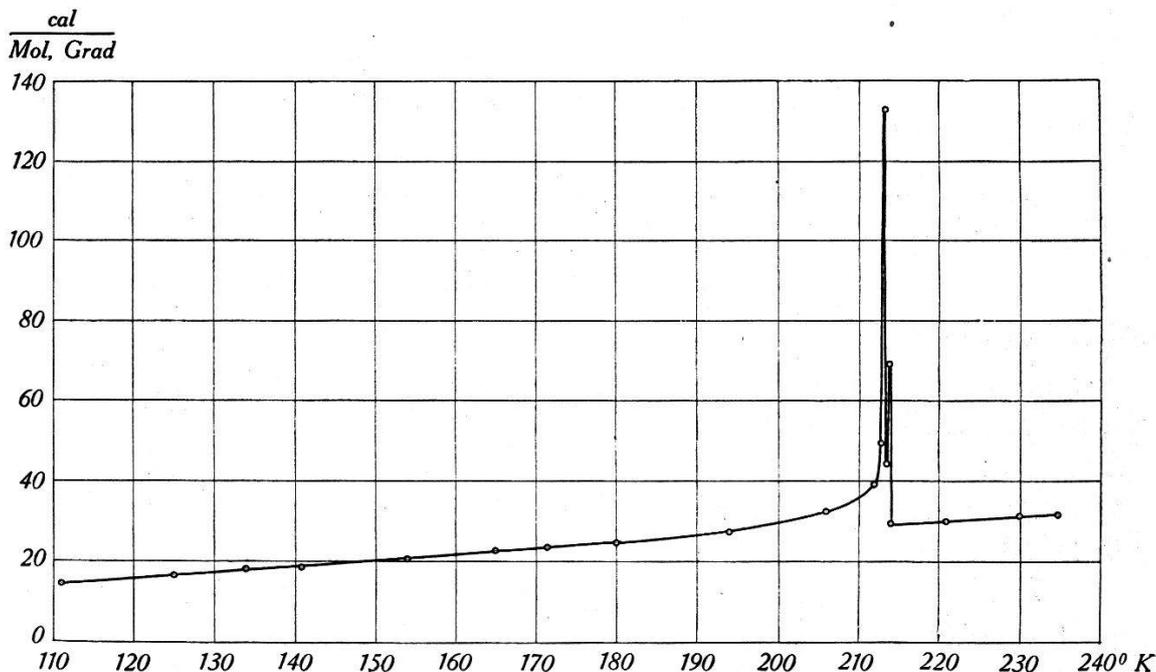


Fig. 9.
Spezifische Wärme von KD_2PO_4 .

werden konnte. Man muss folglich entweder annehmen, dass bei abnehmender Temperatur die Polarisation nur sehr langsam verschwindet, so dass die Anomalie der spezifischen Wärme sich über ein sehr grosses Temperaturgebiet erstreckt und dadurch unmessbar wird, oder dass die Polarisation bei tiefen Temperaturen gar nicht verschwindet. Dieses Problem soll in Abschnitt VI diskutiert werden.

4. $NH_4H_2PO_4$ und $NH_4H_2AsO_4$. Diese beiden Substanzen bilden zu KH_2PO_4 isomorphe Kristalle und zeigen wie dieses temperaturabhängige Dielektrizitätskonstanten¹⁾. Die Kristalle zerfallen jedoch bei Abkühlung unter 155 resp. 220° K in eine bröckelige Masse. Es ist deshalb mit dielektrischen Methoden nicht möglich festzustellen, ob unterhalb der Umwandlungstemperatur ein Curiepunkt auftritt. Wir haben nun in qualitativer Weise festgestellt;

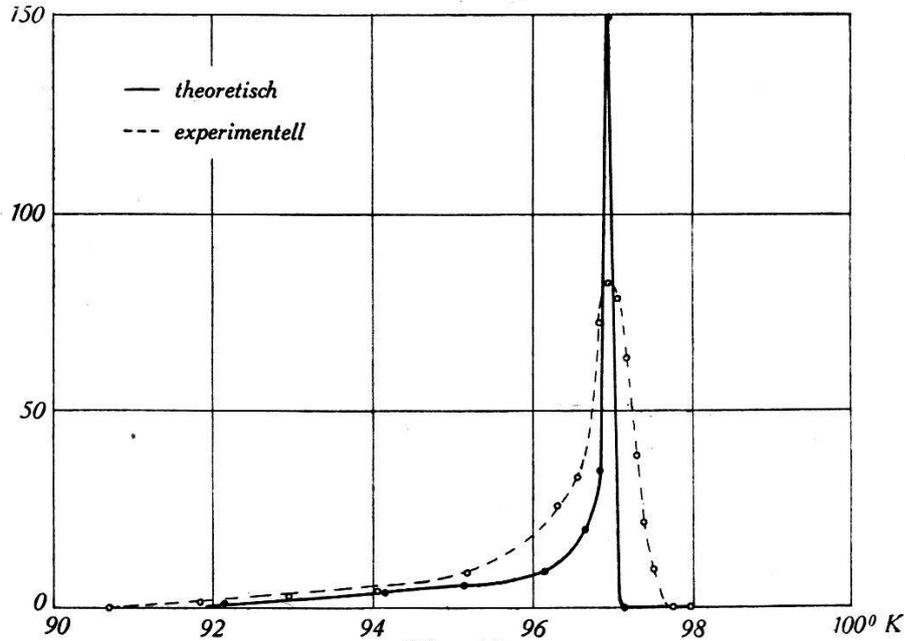


Fig. 10.

 ΔC von KH_2AsO_4 .

dass zwar bei den Umwandlungstemperaturen eine grosse Anomalie der spezifischen Wärme auftritt, dass aber bis zur Temperatur der flüssigen Luft keine weitere Anomalie vorhanden ist, die auf die Existenz eines Curiepunkts hinweisen würde. Es ist somit anzunehmen, dass die Umwandlung das Auftreten einer spontanen Polarisation vereitelt.

5. *Zusammenstellung und Vergleich mit der Theorie.* In Tab. 1 sind unsere bisherigen Resultate mit den zur Auswertung verwendeten Daten zusammengestellt.

Tabelle 1.

	KH_2AsO_4	KH_2PO_4	KD_2PO_4
Dichte	2,86	2,338	(2,338)
Molekulargewicht	180,05	136,14	138,14
Curietemperatur Θ_2 ; °K	97	123	213,1
Max. spont. Polarisation; Clb/cm ²	$5 \cdot 10^{-6}$	4,95	4,83
$Q_0 = \int \Delta C \cdot dT$; cal/Mol	84,1	57,3	100,3
Lorentzfaktor f	0,50	0,37	0,68

Die spontane Polarisation von KH_2AsO_4 ist dabei der Arbeit von BUSCH¹⁾ entnommen, während die Dichte von KD_2PO_4 derjenigen von KH_2PO_4 gleichgesetzt wurde.

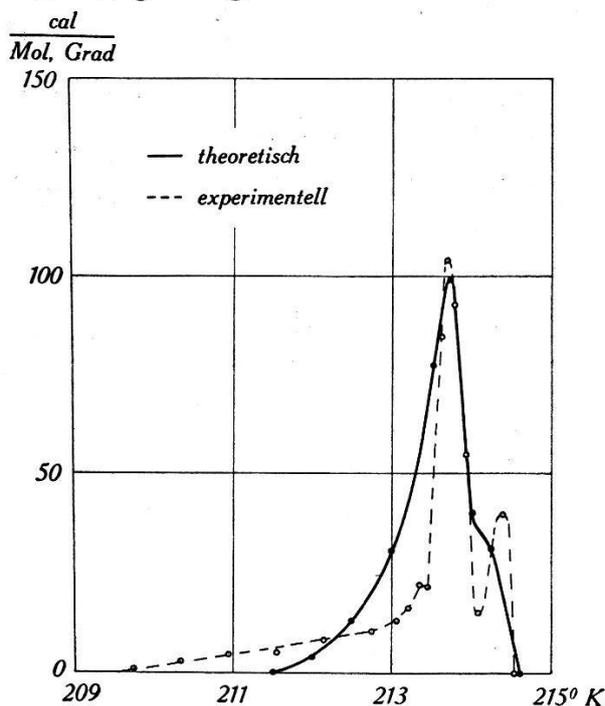


Fig. 11.
 ΔC von KD_2PO_4 .

Da der Verlauf der spontanen Polarisation mit der Temperatur für KH_2AsO_4 und KH_2PO_4 von BUSCH¹⁾ und derjenige von KD_2PO_4 von uns (Abschnitt V) gemessen wurde, kann bei bekanntem Lorentzfaktor der Verlauf der anomalen spezifischen Wärme nach Gleichung (1) berechnet werden. Fig. 10 und 11 stellen den Vergleich der gemessenen und berechneten Werte für KH_2AsO_4 und KD_2PO_4 dar. Die Übereinstimmung muss als befriedigend bezeichnet werden, wenn man bedenkt, dass kleinste Ungenauigkeiten in der Funktion $P_s(T)$ (siehe Fig. 20) schon einen grossen Einfluss auf $\frac{dP_s^2}{dT}$ und damit auf die berechnete spezifische Wärme haben. Für KH_2PO_4 ist denn auch die Übereinstimmung noch sehr mangelhaft, was wir jedoch nicht auf ein Versagen der Theorie, sondern auf zu ungenaue Temperaturmessung bei der Bestimmung der spontanen Polarisation zurückführen.

V. Dielektrische Messungen an KD_2PO_4 .

1. *Dielektrizitätskonstante (DK)*. Die Verschiebung der oberen Curietemperatur von KD_2PO_4 gegenüber derjenigen von KH_2PO_4 wurde zuerst aus dem Verlauf der DK mit der Temperatur bestimmt. Dazu diente ein Thermostat und eine Kapazitätsmess-

brücke wie sie von BUSCH¹⁾ ausführlich beschrieben worden ist. Die verwendete Spannung der Frequenz 1000 Hertz lieferte ein moderner Tonsummer, dessen Ausgangsleistung 1 Watt beträgt, wodurch wir auf einen Verstärker am Eingang der Brücke verzichten konnten.

Die DK bei kleiner Feldstärke (40 Volt/cm) in Richtung der c -Achse wurde an einer Kristallplatte von $0,9 \cdot 4,5 \cdot 6,2$ mm Kantenlänge gemessen. Die Elektroden bestanden aus einer im Vakuum

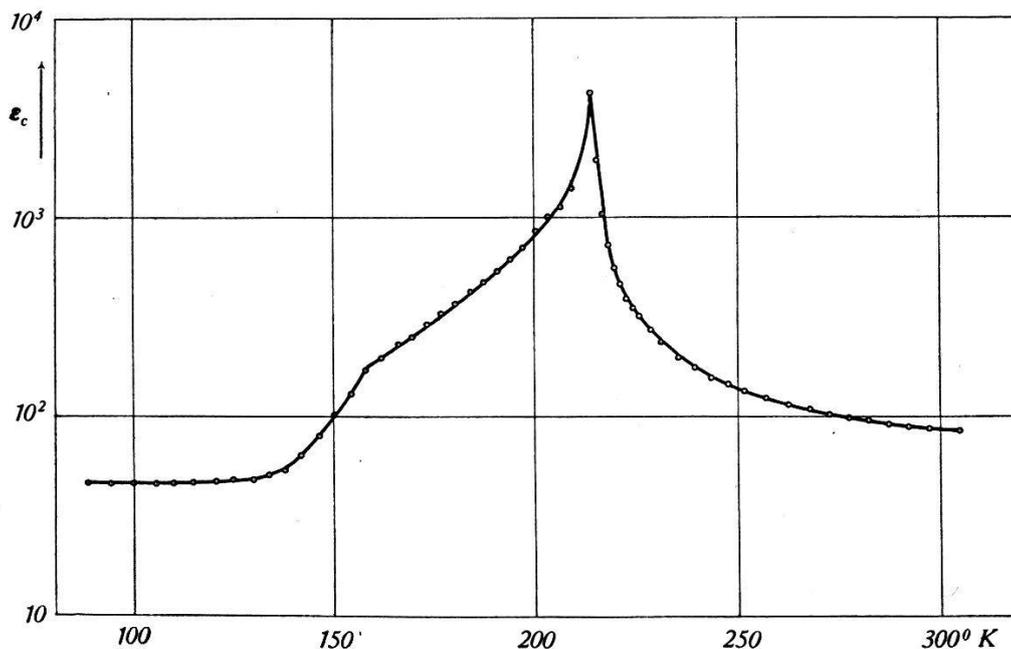


Fig. 12.

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ_c .

aufgedampften Goldschicht, da die aufgeklebten Elektroden unreproduzierbare Resultate ergaben. Das Resultat ist in Fig. 12 mit logarithmischer Ordinate aufgetragen. Der Verlauf ist derselbe wie bei KH_2PO_4 , nur ist der obere Curiepunkt um 90° und der untere Curiepunkt um 63° nach höheren Temperaturen verschoben, sofern man den Knick bei 158° K als unteren Curiepunkt bezeichnet.

Fig. 13 zeigt die DK in Richtung der a -Achse. Der Abfall beim oberen Curiepunkt ist analog zu demjenigen von KH_2PO_4 . Es war jedoch interessant, den Verlauf der DK für diese Achse auch am unteren Curiepunkt, wo er bisher unbekannt war, zu messen. Da man den Abfall der DK beim oberen Curiepunkt am einfachsten durch ein dort stattfindendes Einschnappen aller Dipole in die Richtung der c -Achse interpretiert, deutet die Konstanz am unteren Curiepunkt erneut darauf hin, dass dort die spontane Polarisation in Richtung der c -Achse ausgerichtet bleibt.

2. *Hysteresisaufnahmen.* Da im seignette-elektrischen Temperaturgebiet der Zusammenhang zwischen Feldstärke und Polarisation nur für kleine Feldstärken linear ist, kann die DK nur bei kleinen Feldstärken mit einer Brücke bestimmt werden. Die dielektrischen Eigenschaften bei höheren Feldstärken zeigen Hysteresis-Erscheinungen. Ihre Untersuchung geschah mit Hilfe einer Braun'schen Röhre.

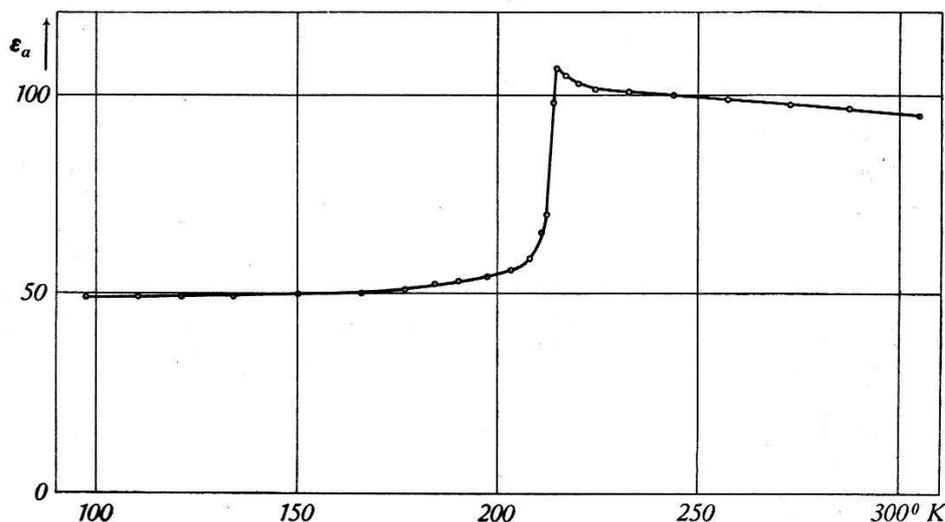


Fig. 13.

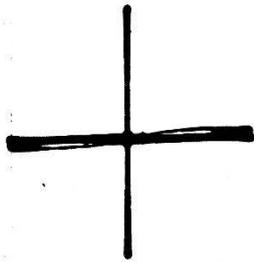
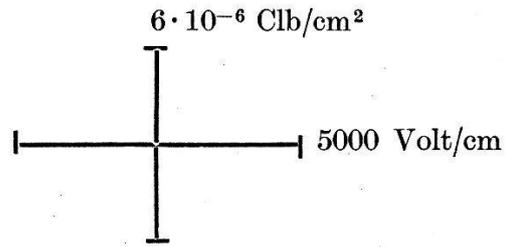
Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ_a .

Die Schaltung wurde aus einer von SAWYER und TOWER²¹⁾ angegebenen Anordnung entwickelt. Die Spannung für die y -Achse war jedoch zu klein, um direkt eine genügend grosse Ablenkung zu bewirken. Wir verwendeten deshalb einen Philips Kathodenstrahloszillographen, der mit einem 2stufigen Verstärker mit linearem Frequenzbereich von 10 — 10^6 Hertz ausgestattet ist.

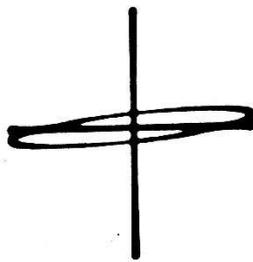
Die mit 50 Hertz bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Hysteresiskurven sind in Tafel I und II wiedergegeben. Am auffallendsten ist das aussergewöhnliche Verhalten bei tiefen Temperaturen. KD_2PO_4 verhält sich zwar ähnlich wie KH_2PO_4 *), jedoch ganz anders als Seignettesalz am unteren Curiepunkt. Während nämlich bei Seignettesalz im ganzen seignette-elektrischen Gebiet die Hysteresiskurven die typischen Merkmale: Sättigung, Remanenz und Koerzitivfeld behalten, verlieren diese Begriffe bei KD_2PO_4 bei tiefen Temperaturen ihren ursprünglichen Sinn. Zur Veranschaulichung dieser Tatsache haben wir in Fig. 14 einige Hysteresisaufnahmen an Seignettesalz mit verschiedenen Feldstärken aufgenommen. Es ist dabei deutlich zu sehen, wie

*) Die Messungen an KH_2PO_4 wurden von E. Ganz ausgeführt und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

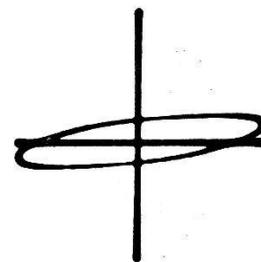
Tafel I.

 KD_2PO_4 Hysteresiskurven bei verschiedenen
Temperaturen. c -Achse = 0,6 mm; Fläche = 0,123 cm²
50 Hertz

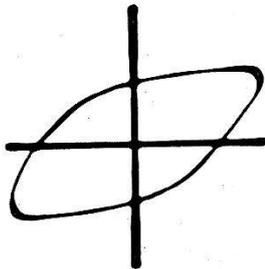
105°



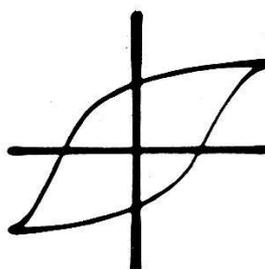
120,5°



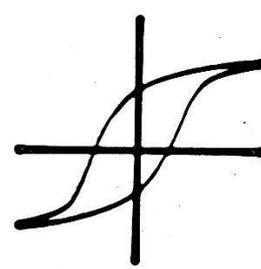
129,8°



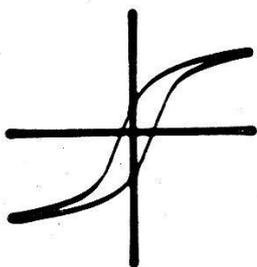
132,9°



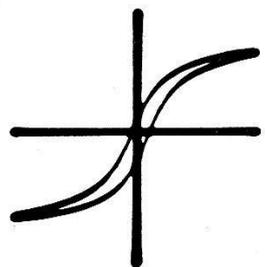
137°



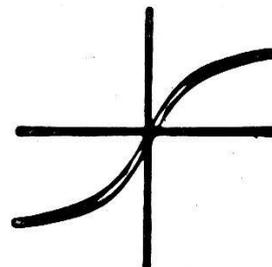
150,4°



162°

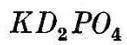


180,3°



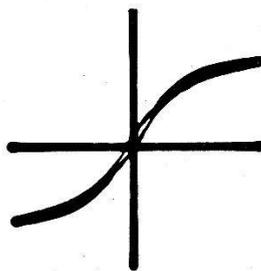
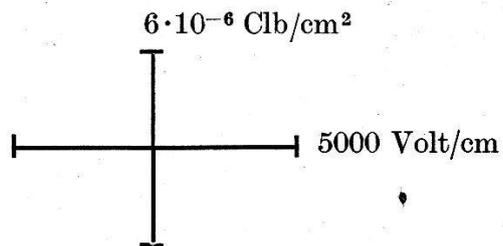
193,6°

Tafel II.

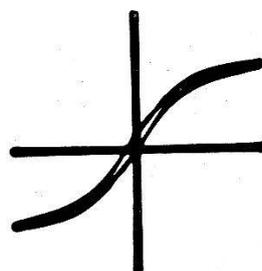


Hysteresiskurven bei verschiedenen Temperaturen.

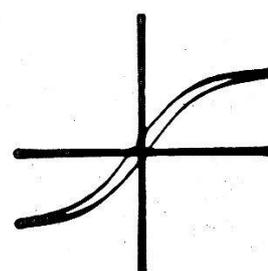
c -Achse = 0,6 mm; Fläche = 0,123 cm²
50 Hertz



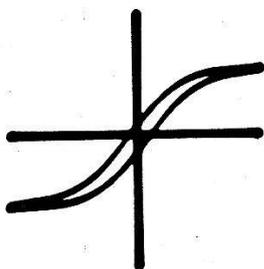
202,5°



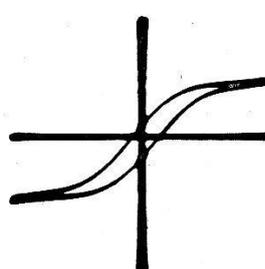
206°



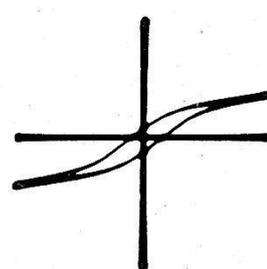
211,5°



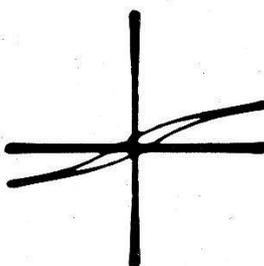
212,8°



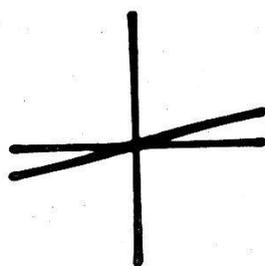
213,4°



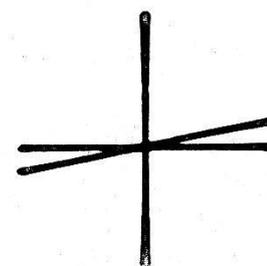
214°



214,3°



214,6°



215° K

die Hysteresiskurve eine ellipsenähnliche Form annimmt, sobald die angelegte Feldstärke kleiner wird als das Koerzitivfeld. Dieselbe Erscheinung haben wir auch bei KD_2PO_4 , wo bei abnehmender Temperatur die Koerzitivfeldstärke dermassen ansteigt,

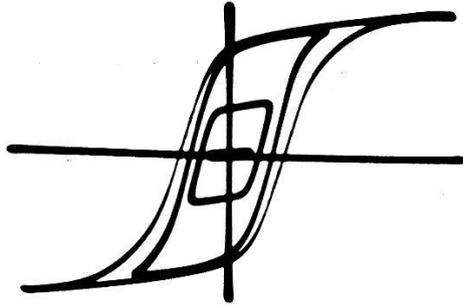


Fig. 14.

Hysteresiskurven von Seignettesalz mit verschiedenen Feldstärken.

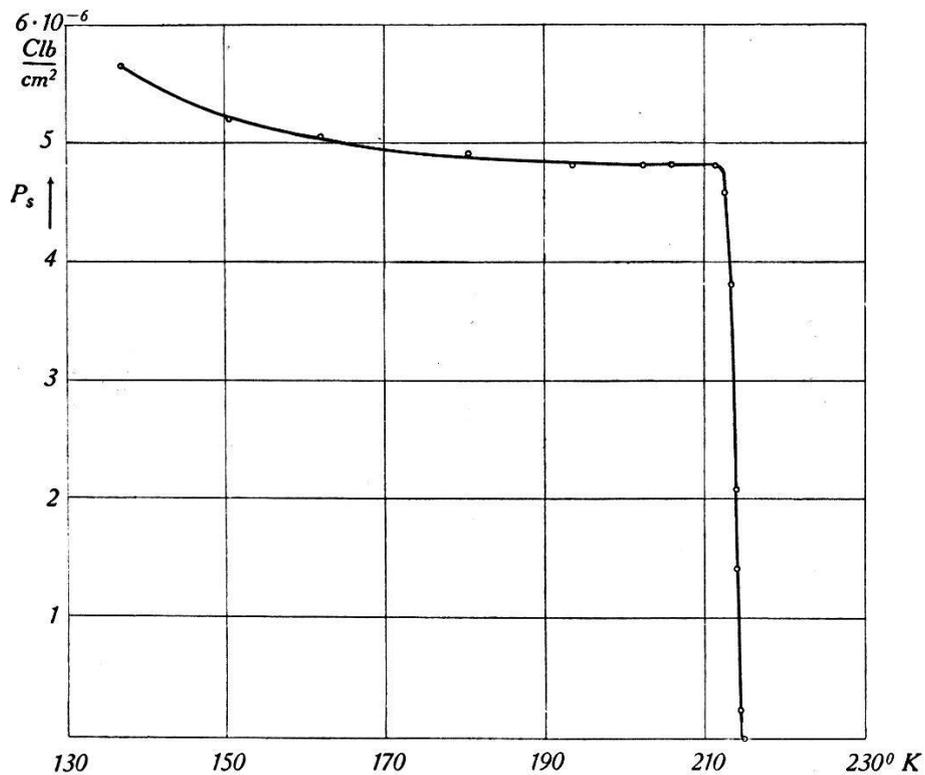


Fig. 15.

Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation.

dass sie gleich gross wird wie das angelegte Feld. Dadurch werden Sättigungspolarisation, Remanenz und Verlust abhängig von der Feldstärke und verlieren damit ihre ursprüngliche Bedeutung. Wir müssen deshalb auf eine Auswertung der unter 130°K erhaltenen Kurven verzichten. Eine grössere Feldstärke konnten wir leider nicht an den Kristall legen, da er sonst zersprang. Schon bei

kleinen Feldstärken war nämlich bei der Abkühlung äusserste Vorsicht geboten, da die meisten Kristalle dabei in einzelne Stücke zersplitterten mit deutlichen Spaltflächen parallel der c -Achse. Dies ist umso auffallender, als der Kristall sich normalerweise nicht spalten lässt. An KH_2PO_4 wurde dieselbe Erscheinung von BUSCH¹⁾ beobachtet.

3. Die spontane Polarisation P_s . Diese ist definiert als die Polarisation beim Feld $E = 0$. Man erhält sie also aus den Hysteresiskurven, indem der Sättigungsast verlängert und mit der Ordinate zum Schnitt gebracht wird. Um Unsymmetrien, die durch mechanische Spannungen verursacht sein können²²⁾, zu eliminieren, wurde in Fig. 15 der Mittelwert zwischen der negativen und positiven Polarisation eingetragen. Leider ist es aus dem oben angeführten Grunde nicht möglich, den Verlauf von P_s bei tiefen Temperaturen zu bestimmen. Soweit jedoch P_s gemessen werden kann,

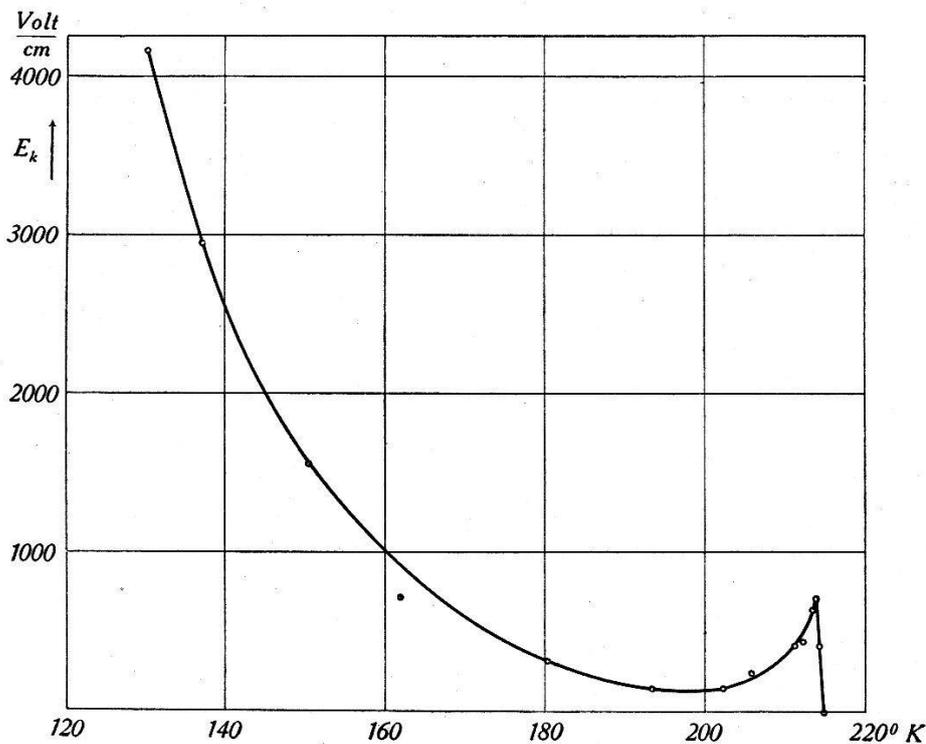


Fig. 16.

Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke.

deutet nichts darauf, dass sie wieder abfällt; sie wächst im Gegenteil sogar noch über den bei 200°K erreichten Sättigungswert hinaus.

Dieser Sättigungswert beträgt $4,82 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm². Zum Vergleich haben wir auch die spontane Polarisation von KH_2PO_4 im Sättigungsgebiet bestimmt. Wir fanden $4,96 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm², also

für beide Salze ungefähr denselben Wert. Busch¹⁾ gibt für KH_2PO_4 einen etwas kleineren Wert an, nämlich $4,3 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm².

4. *Die Koerzitivfeldstärke.* Das gewaltige Anwachsen des Koerzitivfeldes E_K bei tiefen Temperaturen (Fig. 16) bedeutet anschaulich, dass man ein immer grösseres Feld braucht, um die Polarisation aus der einen Vorzugsrichtung in die entgegengesetzte Richtung umzuklappen. Da bei 133°K das Koerzitivfeld schon fast so gross wird wie das maximal anlegbare äussere Feld, ist der Schluss, dass bei noch tieferen Temperaturen das Feld überhaupt nicht mehr genügt zum Umklappen, sehr naheliegend. Die Bedeutung des Maximums am oberen Curiepunkt soll in der Diskussion erwähnt werden.

5. *Die Remanenz.* Diese zeigt ein sehr ähnliches Verhalten (Fig. 17) wie das Koerzitivfeld.

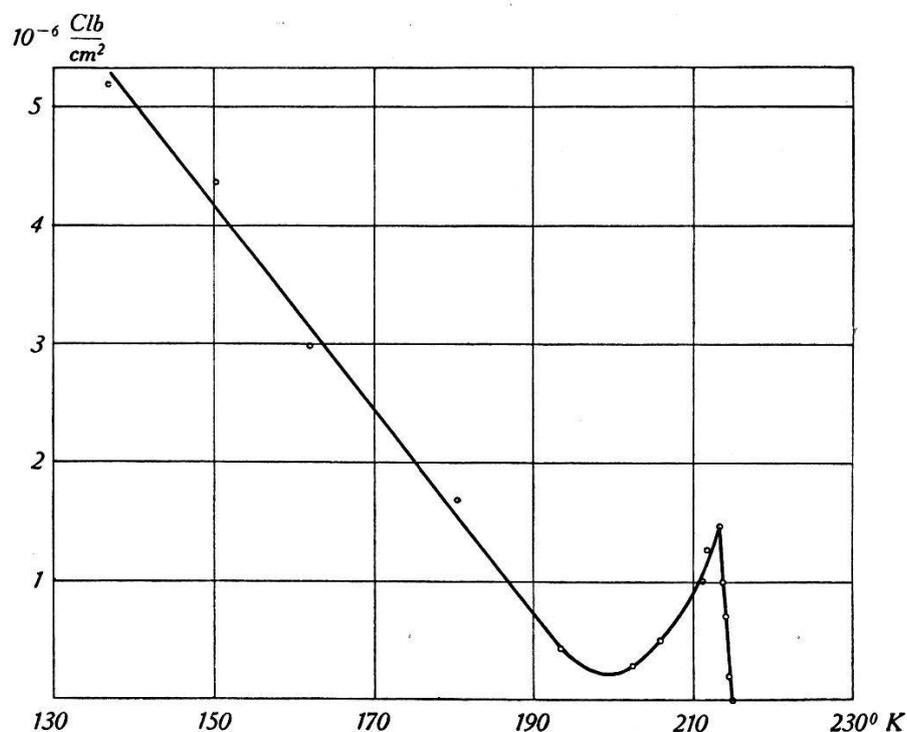


Fig. 17.

Temperaturabhängigkeit der Remanenz.

6. *Die Verluste.* Die von der Hysteresiskurve umschlossene Fläche ist bekanntlich ein Mass für die Energie, die der Kristall aufnimmt. Durch Planimetrierung der vergrösserten Kurven der Tafel I und II fanden wir die in Fig. 18 eingetragenen Werte für die Energieaufnahme pro cm³ Kristall und pro Periode des Wechselfeldes. Der Maximalwert beträgt $7,1 \cdot 10^{-2}$ Joule/cm³, Periode, was bei den verwendeten 50 Perioden einer Leistungsaufnahme von 3,55 Watt pro cm³ Kristall entspricht. Dies ist ausserordent-

lich viel für einen Kristall, erwärmt er sich doch dadurch (ohne Wärmeleitung und Strahlung) um $0,64^\circ/\text{sec}$. Es ist deshalb verständlich, dass bei diesen Versuchen die Mehrzahl der Kristalle zersplittert.

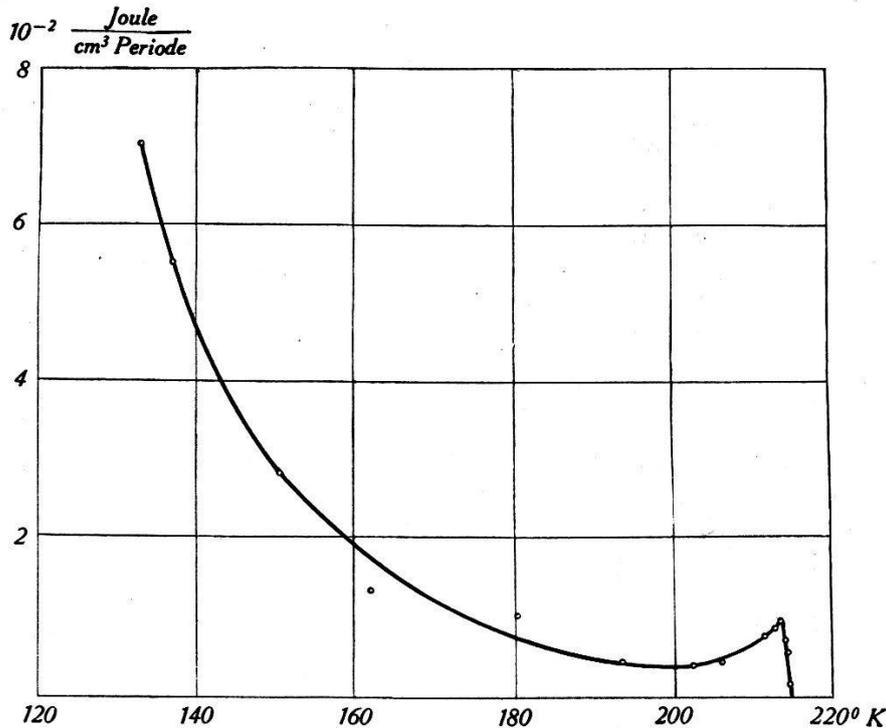


Fig. 18.

Temperaturabhängigkeit der Verluste.

VI. Diskussion.

1. *Vergleich von KD_2PO_4 mit Seignettesalz.* Durch die von uns über das ganze seignette-elektrische Gebiet von KD_2PO_4 ausgeführten dielektrischen Messungen sind wir nun in der Lage, einen Vergleich zwischen den Salzen der Gruppe I (Seignettesalz-Typus) und denjenigen der Gruppe II (Kaliummetaphosphat-Typus) anzustellen. Abgesehen davon, dass die maximale Polarisierung von KD_2PO_4 rund 20mal grösser ist als diejenige von Seignettesalz, ist das Verhalten beider Salze am oberen Curiepunkt weitgehend analog. Während aber bei Seignettesalz aus den Hysteresisaufnahmen von Hablützel⁸⁾ eindeutig hervorgeht, dass die spontane Polarisierung am unteren Curiepunkt verschwindet, ist dies nach unseren Aufnahmen bei KD_2PO_4 keineswegs der Fall. Aus der Tatsache, dass die DK schon wieder auf normale Werte gesunken ist bei Temperaturen, wo die spontane Polarisierung immer noch ansteigt, schliessen wir, dass die spontane Polarisierung bei tieferen Temperaturen immer noch vorhanden ist, jedoch ihre Bewegungsmöglichkeit verloren hat.

Es wäre somit richtiger von einer Einfriertemperatur als von einer unteren Curietemperatur von KD_2PO_4 zu sprechen, wofür übrigens auch das Verhalten der spezifischen Wärme und die Konstanz der DK in der a-Achse sprechen.

Man könnte daraus den Schluss ziehen, dass das Verhalten von Seignettesalz, welches zwei Curietemperaturen hat, gar nicht durch denselben Mechanismus bedingt ist wie dasjenige von

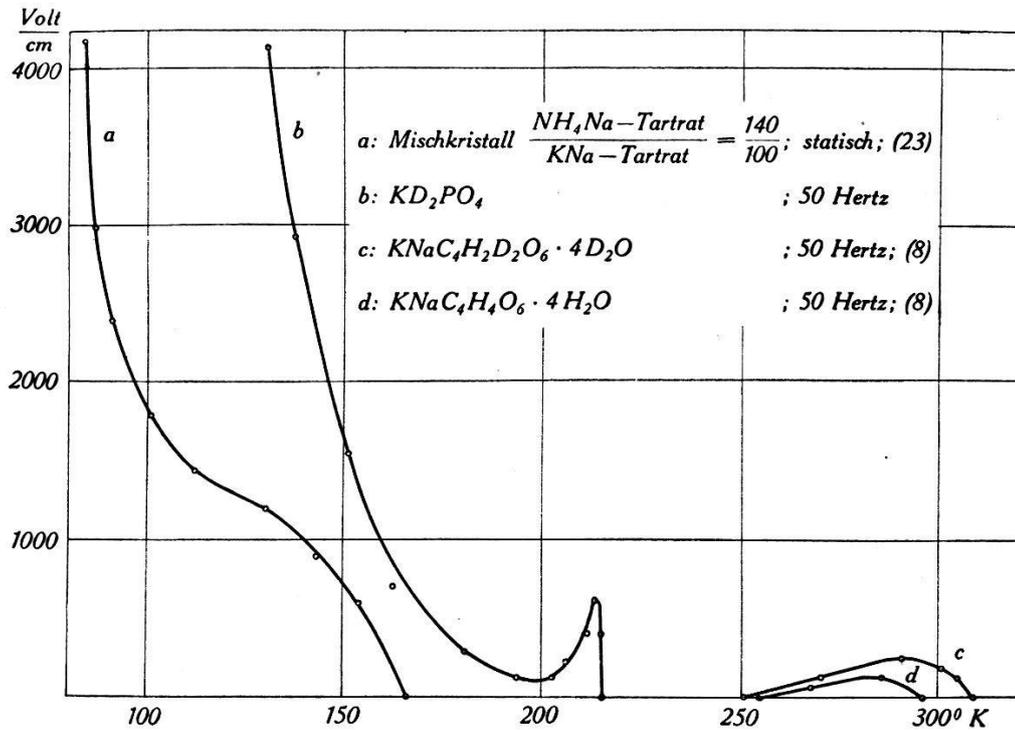


Fig. 19.

Temperaturabhängigkeit von Koerzitivfeldstärken.

KD_2PO_4 , welches nur eine Curietemperatur besitzt. Jedoch zeigen Messungen von KURTSCHATOW und EREMEJEV²³⁾ 24) an Mischkristallen von Seignettesalz mit NH_4Na -Tartrat, dass auch dieses Salz bei gewissen Mischungsverhältnissen keinen unteren Curiepunkt mehr hat. Bei tiefen Temperaturen tritt nur ein ausserordentliches Anwachsen des Koerzitivfeldes auf. Da dieser Mischkristall jedoch seinen oberen Curiepunkt viel tiefer hat ($166^\circ K$) als gewöhnliches Seignettesalz ($297^\circ K$), ist das Auftreten eines unteren Curiepunktes wahrscheinlich nur davon abhängig, ob das seignette-elektrische Gebiet bei hohen oder tiefen Temperaturen liegt. In Fig. 19 sind die Koerzitivfelder der bisher in dieser Richtung untersuchten Substanzen zusammengestellt. Es fällt dabei sofort auf, dass die Salze mit zwei Curietemperaturen ihr seignette-elektrisches Gebiet bei höheren Temperaturen haben als die Substanzen mit nur einer Curietemperatur, und dass ihre Koerzitiv-

felder grössenordnungsmässig kleiner sind. Überdies ist das Minimum des Koerzitivfeldes unterhalb des oberen Curiepunktes von KD_2PO_4 auffallend. Man kann dies vielleicht erklären durch die Annahme, dass das seignette-elektrische Gebiet von KD_2PO_4 gerade im kritischen Temperaturgebiet zwischen den Salzen mit nur einem und denjenigen mit zwei Curiepunkten liegt. Es wäre somit zu erwarten, dass sich dieses Minimum in eine Curietemperatur verwandelt, wenn es gelingen würde, das seignette-elektrische Gebiet dieser Substanz nach höheren Temperaturen zu verschieben.

2. Vergleich der Isotopeneffekte an KH_2PO_4 und Seignettesalz.

Die dielektrischen Eigenschaften von Seignettesalz, in welchem der austauschbare Wasserstoff durch Deuterium ersetzt wurde, sind von HABLÜTZEL⁸⁾ und HOLDEN und MASON²⁵⁾ untersucht worden. Das hauptsächlichste Resultat ist eine Verschiebung der oberen Curietemperatur von 296°K auf 308°K und der unteren Curietemperatur von 255°K auf 251°K sowie eine Erhöhung der maximalen spontanen Polarisation von $2,5 \cdot 10^{-7}$ auf $3,7 \cdot 10^{-7}$ Clb/cm². Trotzdem schon diese Curiepunktsverschiebung von 4° respektiv 12° verglichen mit anderen Isotopeneffekten als recht gross zu bezeichnen sind, werden sie durch die Curiepunktsverschiebung an KH_2PO_4 noch bei weitem übertroffen. Da die Curietemperatur von KD_2PO_4 bei 213°K ist gegenüber 123°K bei KH_2PO_4 , beträgt nämlich die Verschiebung bei diesem Salz 90° , d. h. 73% gegenüber nur $3,9\%$ respektiv $1,6\%$ bei Seignettesalz. Es ist dies ein Isotopeneffekt von bisher unbekannter Grössenordnung.

Andererseits fanden wir an KD_2PO_4 ungefähr dieselbe spontane Polarisation wie bei KH_2PO_4 , während bei Seignettesalz diese um fast 50% stieg. Diese Tatsache kann jedoch leicht dadurch erklärt werden, dass Seignettesalz in seinem relativ kleinen seignette-elektrischen Temperaturgebiet die maximal mögliche Polarisation gar nie erreicht, da sich der zerstörende Einfluss der Temperaturbewegung schon bemerkbar macht, bevor alle Dipole die freie Drehbarkeit erreicht haben.

3. Vergleich mit der Theorie.

Aus der Strukturanalyse von KH_2PO_4 ²⁶⁾ weiss man, dass der Wasserstoff in diesem Kristall in sogenannten Hydrogenbindungen, d. h. kurzen O—H—O-Brücken²⁷⁾ gebunden ist. Andererseits beweist der ausserordentlich grosse Isotopeneffekt, dass der Wasserstoff an der ganzen Seignette-Elektrizität wesentlich beteiligt ist. Als Dipol kommt deshalb mit grosser Sicherheit eine O—H—O-Kombination in Frage. Es sind somit pro Molekül 2 Dipole vorhanden, also pro cm³ $2 \cdot 10^{22}$.

Nimmt man an, dass im seignette-elektrischen Gebiet die Dipole vollständig orientiert sind, so kann aus der Beziehung $P_{s, \max} = n \cdot \mu$ das Dipolmoment μ zu $0,74 \cdot 10^{-18}$ ESE berechnet werden. Dieser Wert ist von vernünftiger Grössenordnung.

Die einzige bis jetzt gemachte Voraussetzung ist $P_s = \varphi \left(\frac{F}{T} \right)$ und diese scheint durch die relativ gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Anomalie der spezifischen Wärme berechtigt zu sein. Nimmt man nun für $\varphi \left(\frac{F}{T} \right)$ die bei den Ferromagnetika mit Erfolg verwendete Langevin-Funktion an, so kommt man zu quantitativ unbefriedigenden Resultaten.

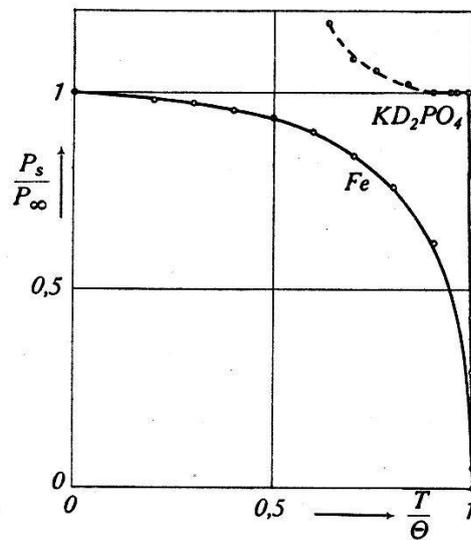


Fig. 20.

Zum Beispiel stimmt der Temperaturgang der spontanen Polarisation nicht mit dem durch die Langevin-Funktion geforderten überein. Dies wird ersichtlich aus Fig. 20, wo die spontane Polarisation von KD_2PO_4 mit derjenigen von Eisen verglichen wird. (Der Anstieg über den Wert $\frac{P_s}{P} = 1$ ist wahrscheinlich physikalisch ohne Bedeutung, da er erst bei Temperaturen auftritt, wo der Sättigungsast der Hysteresiskurven keinen geradlinigen Teil mehr aufweist, wodurch die Bestimmung der spontanen Polarisation unsicher wird.)

Da die spontane Polarisation bei der Curietemperatur fast sprunghaft abfällt, hat die kürzlich von SLATER²⁸⁾ veröffentlichte Theorie für KH_2PO_4 mehr Aussicht auf Erfolg. Danach ist der Übergang vom polarisierten in den unpolarisierten Zustand eine sogenannte Umwandlung erster Ordnung, d. h. die Polarisation müsste sprunghaft abfallen. Der sich tatsächlich über wenige Grade

erstreckende Abfall und die auch nicht plötzlich auftretende Anomalie der spezifischen Wärme müssen danach als eine Unschärfe dieser Umwandlung, hervorgerufen durch innere Spannungen, betrachtet werden. Dies ist in Übereinstimmung mit unserer Erklärung für den unregelmässigen Verlauf der spezifischen Wärme bei einigen Proben.

Die interessanteste Forderung der Theorie von SLATER²⁸⁾ ist ein Sprung der Entropie am Curiepunkt um $\Delta S = R \cdot \frac{\ln 2}{2} = 0,69$ cal/Mol, Grad, also ganz unabhängig von irgendwelchen Kristalldaten. Aus unseren Messungen ergibt sich

	KH ₂ AsO ₄	KH ₂ PO ₄	KD ₂ PO ₄
ΔS in cal/Mol, Grad	0,87	0,47	0,47

Abgesehen davon, dass alle drei Werte in der Nähe des geforderten Werts von 0,69 liegen, fällt hauptsächlich auf, dass für beide Phosphorsalze derselbe Sprung gefunden wurde, obwohl ihre Curietemperaturen 90° voneinander entfernt sind. Eine noch bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment kann hier erst durch die Mitberücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Dipolen und dem Untergrund erreicht werden, wobei dann gewiss auch in der Theorie Unterschiede zwischen den Arsen- und den Phosphorsalzen auftreten werden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, bin ich für sein Interesse an dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich dem Aluminiumfonds Neuhausen für die Mittel, die er für die Ausführung der Untersuchungen zur Verfügung stellte.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

Literaturverzeichnis.

- 1) G. BUSCH, Helv. Phys. Acta, XI, 269, 1938.
- 2) R. BECKER und W. DÖRING, Ferromagnetismus. Berlin 1939.
- 3) H. MÜLLER, Phys. Rev. **43**, 500, 1933.
- 4) H. MÜLLER, Phys. Rev. **44**, 854, 1933.
- 5) H. MÜLLER, Phys. Rev. **47**, 947, 1935.
- 6) P. P. KOBKO und J. G. NELIDOW, Phys. Z. d. Sowjetunion **1**, 382, 1932.
- 7) A. A. RUSTERHOLZ, Helv. Phys. Acta VIII, 39, 1934.

- 8) J. HABLÜTZEL, *Helv. Phys. Acta* XII, 489, 1939.
 - 9) W. WEHRLE, Diplomarbeit E. T. H. Zürich 1937.
 - 10) A. WILDBERGER, Diplomarbeit E. T. H. Zürich 1938.
 - 11) J. F. G. HICKS und HOOLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2994, 1938.
 - 12) A. J. C. WILSON, *Phys. Rev.* **54**, 1103, 1938.
 - 13) A. R. UBBELOHDE und J. WOODWARD, *Nature* **114**, 632, 1939.
 - 14) J. M. ROBERTSON und A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.* **170**, 222, 1939.
 - 15) A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.* **173**, 417, 1939.
 - 16) W. BANTLE und P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta* XIII, 214, 1940.
 - 17) D. BANCROFT, *Phys. Rev.* **53**, 587, 1938.
 - 18) W. BANTLE und P. SCHERRER, *Nature* **143**, 980, 1939.
 - 19) C. C. STEPHENSON und J. G. HOOLEY, *Phys. Rev.* **65**, 121, 1939.
 - 20) J. MENDELSSOHN und K. MENDELSSOHN, *Nature* **144**, 595, 1939.
 - 21) C. B. SAWYER und C. H. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269, 1930.
 - 22) R. DAVID, *Helv. Phys. Acta* VIII, 431, 1935.
 - 23) B. KUTSCHATOW und M. EREMEJEW, *Phys. Z. d. Sowjetunion* **1**, 141, 1932.
 - 24) M. EREMEJEW und B. KURTSCHATOW, *Phys. Z. d. Sowjetunion* **3**, 304, 1933.
 - 25) A. N. HOLDEN und W. P. MASON, *Phys. Rev.* **57**, 54, 1940.
 - 26) J. WEST, *Zeitschr. Krist.* **74**, 306, 1930.
 - 27) J. D. BERNAL und H. D. MEGAM, *Proc. Roy. Soc.* **151**, 384, 1930.
 - 28) J. C. SLATER, *Journ. Chem. Physics* **9**, 16, 1941.
-