

Studien über Kinetik der Dielektrika, den Schmelzpunkt, Pyro- und Piezoelektrizität

von

Erwin Schrödinger.

Aus dem II. Physikalischen Institut der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1912.)

§ 1. Einleitung.

Während der Unterschied zwischen gasförmigem und flüssigem Zustand durch die Van der Waals'sche Theorie heute wenigstens seinem Wesen nach geklärt und bis zu einem gewissen Grade aufgehoben erscheint, gilt nicht das gleiche für den Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand.

In der Tat scheint dieser letztere Vorgang weit rätselhafter zu sein als der zuerst genannte. Während die sehr bedeutende Volumverminderung bei der Kondensation ein durchaus geändertes mechanisches Verhalten des Stoffes infolge der bedeutenden Annäherung der Moleküle begreiflich erscheinen läßt, ist mit der Krystallisation nicht nur eine weitaus geringere Volumänderung verbunden, sondern diese ist bekanntlich nicht einmal bei allen Körpern von demselben Vorzeichen. Das Schmelzen des Eises und das Schmelzen des Schwefels ist ganz bestimmt in dem Sinne die nämliche Sache, wie das Verdampfen des Wassers und das Verdampfen des geschmolzenen Schwefels die nämliche Sache ist. Und doch schmilzt der Schwefel unter Volumsvermehrung, das Eis unter Volumsverminderung. In Ermangelung eines klaren Bildes trifft man meist die unklare Vorstellung an, daß das Schmelzen dann eintritt, wenn die lebendige Kraft die Moleküle befähigt, sich aus ihren gegenseitigen Anziehungssphären loszureißen. Diese

Vorstellung charakterisiert jedenfalls den wahren Sachverhalt richtig, ist aber noch sehr verschwommen und meines Wissens bis jetzt noch nie in befriedigender Weise ausgebaut worden.

Man sieht heute wohl allgemein das Wesentliche des eigentlichen festen Zustandes im Krystallgefüge, in der Anisotropie; amorphe Körper haben keinen definierten Schmelzpunkt, keine Schmelzwärme, der Übergang in den flüssigen Zustand ist ein kontinuierlicher und man sieht sie wohl am richtigsten als Flüssigkeiten mit sehr hoher innerer Reibung an.¹

Woher aber kommt bei den eigentlichen Festkörpern dieses wohlgeordnete Gefüge? Ich meine, warum tritt es bei einer ganz bestimmten Temperatur plötzlich auf?

Darauf gibt wohl die allgemeine Thermodynamik eine allgemeine Antwort, aber die Atomistik ist die ihre, wie gesagt, bis jetzt schuldig geblieben.

Ich glaube nun, im folgenden eine Art atomistischer Antwort auf diese Frage geben zu können. Sie liegt freilich noch in sehr wenig abgeschlossener Form vor, mit vielen und großen Lücken. Vor allem fehlt noch das Wichtigste und Schwierigste: die Zustandsgleichungen. Denn offenbar müßte eine in sich abgeschlossene Molekulartheorie des festen Zustandes ein System von Zustandsgleichungen liefern, welches verknüpft: die Temperatur, die sechs Spannungskomponenten und sechs Variable, deren Variationen man bei isothermischen Zustandsänderungen als Deformationsgrößen, bei isopiesticen als lineare thermische Ausdehnungen und thermische Winkeländerungen zu bezeichnen gewohnt ist; und zwar müßte sie dies leisten nicht nur für den Fall der Isotropie, sondern für kristallisierte Substanz aller möglichen Symmetrietypen. Aber das ist leider Zukunftsmusik.

Im folgenden handelt es sich nur um einige nicht uninteressante Folgerungen aus einer einfachen Bemerkung, die ich zu der schönen Arbeit des Herrn Debye »Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren«² machen möchte. Meine Bemerkung besteht darin, daß eine gewisse, von ihm aus

¹ Siehe z. B. Nernst, Theoretische Chemie, p. 98 (6. Auflage).

² Phys. Zeitschr., 13 (1912), 97 (vorläufige Mitteilung).

seiner Theorie für jedes Dielektrikum gefolgerte »kritische« Temperatur, unterhalb welcher Spontanelektrisierung auftreten muß und welche das strenge Analogon des Curie'schen Punktes der Ferromagnetika ist, daß diese kritische Temperatur mit der Schmelztemperatur identisch ist.

Diese Ansicht wird zunächst ausführlicher auseinandergesetzt und begründet. Ich zeige dann weiter, wie man sich das dielektrische Verhalten eines festen Körpers, d. h. also nach meiner Ansicht eines Körpers unterhalb der »kritischen« Temperatur, nach der von mir modifizierten Debye'schen Theorie vorzustellen hat, und daß sie hier mit der Erfahrung im Einklang ist; ferner daß aus dieser modifizierten Theorie mit Notwendigkeit die Erscheinungen der Pyro- und Piezoelektrizität sowie die Änderung des Schmelzpunktes durch Druck folgen.

Das Hauptgewicht möchte ich darauf legen, daß die Theorie die Größenordnung aller dieser Phänomene richtig vorausszusehen imstande ist, ohne irgendeine Annahme über die absolute Größe der elektrischen Ladungen und Momente der Moleküle zu machen.

§ 2. Debye's Theorie.

Ich bin gezwungen, einen kurzen Abriss der Debye'schen Theorie zu geben, kann mich dabei jedoch sehr kurz fassen, da einerseits die Debye'sche Notiz in der Physikalischen Zeitschrift wohl allgemein zugänglich ist, andererseits, was diese noch nicht enthält, in strenger Analogie mit den magnetischen Theorien von Langevin¹ und Weiß² sich leicht ergänzen läßt. Leider scheint die versprochene ausführliche Abhandlung des Herrn Debye noch nicht erschienen zu sein, sonst könnte ich mich einfach auf diese berufen.

Die Debye'sche Grundannahme ist die:³

»Im Inneren der Isolatoren sind nicht allein elastisch gebundene Elektronen, sondern auch fertige

¹ Ann. chim. phys. (8), 5, 70 (1905).

² Journal de Phys. (4), 6, 661 (1907).

³ L. c., p. 97.

Dipole von konstantem elektrischen Moment vorhanden.«

Nach Debye folgt hieraus für kleine Feldstärken die folgende Beziehung zwischen dielektrischer Polarisierung P , totaler (im Inneren des Körpers herrschender) elektrischer Feldstärke E_t und absoluter Temperatur T :

$$P = E_t \left(3b + \frac{3a}{T} \right). \quad (1)$$

Das erste Glied rührt von der Wirkung der gebundenen Elektronen allein her und seine Konstante b ist in leicht angebbare Weise durch die Elektronenkonstanten bestimmt. Im zweiten äußert sich die Wirkung der »fertigen« Dipole und die Konstante a hat den Wert

$$a = \frac{Nm^2}{9k}, \quad (2)^1$$

und es ist

N die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter,
 m das »fertige« elektrische Moment eines Moleküls,
 k die Boltzmann-Planck-Konstante ($1 \cdot 346 \cdot 10^{-16}$ Erg).

Debye setzt nun für die totale elektrische Feldstärke

$$E_t = E + \frac{P}{3}, \quad (3)$$

wo E die elektrische Feldstärke im gewöhnlichen Sinn ist.²

Kombination von (1) und (3) ergibt die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, und zwar, wie Debye zeigt, für eine Anzahl organischer Flüssigkeiten in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Konstanten a und b hat Debye für diese Flüssigkeiten berechnet.³

¹ L. c., Gleichung (11).

² Meine Gleichungen (1) und (3) geben den Inhalt der Gleichungen (4) und (5) von Debye wieder. Die Einheiten sind absolute, rationelle, elektrostatische.

³ L. c., Figur und Tabelle I.

Nun lautet Gleichung (1) vollständig, d. h. für beliebige Feldstärken E_t , in strenger Analogie mit der Langevin-Weißschen Theorie des Magnetismus:

$$P = 3bE_t + Nm \left(\frac{\cosh \alpha}{\sinh \alpha} - \frac{1}{\alpha} \right), \quad (4)$$

wo α eine Abkürzung für

$$\alpha = \frac{mE_t}{kT}. \quad (5)$$

Für kleine α fällt dies, wie aus (2) ersichtlich, mit (1) zusammen.

Betrachten wir nun den Fall $E = 0$ und nennen das P in diesem Falle P_s (P spontan).

Dann ist nach (3)

$$E_t = \frac{1}{3} P_s.$$

Ich setze aber aus einem später ersichtlichen Grunde (um die Rechnung dann nicht wiederholen zu müssen)

$$E_t = \frac{\mu}{3} P_s. \quad (6)$$

Man denke sich vorderhand einfach $\mu = 1$. Ferner will ich setzen

$$Nm = P_0. \quad (7)$$

P_0 ist diejenige Polarisation, die vorhanden wäre, wenn alle Verschiebungselektronen in ihrer Ruhelage, alle fertigen Dipole aber in die Richtung des Feldes gedreht wären.

(4) und (5) geben dann mit (6) und (7), wenn man P_s statt P schreibt:

$$(1 - \mu b) \frac{P_s}{P_0} = \frac{\cosh \alpha}{\sinh \alpha} - \frac{1}{\alpha} \quad (4')$$

$$\alpha = \frac{Nm^2 \mu}{3kT} \frac{P_s}{P_0}. \quad (5')$$

Diese beiden Gleichungen geben die Abhängigkeit der Spontanelektrisierung von der Temperatur unter Vermittlung

der Hilfsvariablen α . Sie sind ganz gleich gebaut wie die Gleichungen, welche nach Weiß die Abhängigkeit der Spontanzmagnetisierung eines Ferromagnetikums von der Temperatur geben, und ich kann bezüglich ihrer Diskussion auf die grundlegenden Ausführungen von Weiß, etwa Journal de Physique (4) 6, p. 661 ff., verweisen.

Daraus ergibt sich in strenger Analogie mit den Ferro-magneticis (Debye, l. c., p. 99):

Oberhalb einer bestimmten Temperatur ist bei Abwesenheit eines äußeren Feldes nur der Zustand $P_s = 0$ möglich. Unterhalb dieser Temperatur sind zwei Gleichgewichtszustände möglich, der eine $P_s = 0$, der andere, für welchen P_s und α durch den zweiten Schnittpunkt der beiden Kurven (4') und (5')¹ gegeben sind. Nur der zweite Zustand ist stabil und muß daher immer spontan eintreten.

Die kritische Temperatur T_k berechnet sich als diejenige Temperatur, für welche die Gerade (5') die Kurve (4') im Ursprung berührt, also

$$T_k = \frac{Nm^2\mu}{9k(1-\mu b)} = \frac{\mu a}{1-\mu b} \quad (8)$$

nach (2), und, da nach Debye $\mu = 1$ ist,

$$T_k = \frac{a}{1-b} \cdot 2 \quad (8')$$

Berechnet man nun aus den Werten von a und b , die Debye aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von flüssigem Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol und Äthyläther abgeleitet hat, die kritischen Temperaturen dieser Substanzen mit Gleichung (8'), so findet man Werte, die alle weit unterhalb der betreffenden Schmelzpunkte

¹ Die Koordinaten sind P_s und α .

² Debye, l. c., Gleichung (8). Genau genommen sind a und b selbst noch Temperaturfunktionen, weil sie der Dichte proportional sind. Wir vernachlässigen diesen Umstand bei der folgenden Diskussion. Der Fehler ist klein und es hätte nicht viel Sinn, darauf Rücksicht zu nehmen, bevor es gelungen ist, aus der Theorie selbst die Koeffizienten der Wärmeausdehnung zu berechnen.

liegen. Daraus schließt Debye, daß seine Theorie der Dielektrika unterhalb der kritischen Temperatur vorderhand keine praktische Bedeutung hat, weil er der Ansicht ist, daß im festen Zustand die Voraussetzung, auf der seine Theorie fußt, nämlich freie Drehbarkeit der Moleküle, keine Geltung mehr hat.

§ 3. Modifikation von Debye's Theorie. Der Schmelzpunkt.

Dieser Ansicht bin ich nun durchaus nicht, sondern ich glaube, daß die Annahme freier Drehbarkeit der Moleküle auch im festen Zustand in der Theorie des Ferromagnetismus so glänzende Erfolge errungen hat, daß wir sie auch für dielektrische Moleküle machen dürfen, ja müssen.

Und ich glaube, daß **Debye'sche Dielektrika unterhalb der kritischen Temperatur** nichts anderes sind als **feste Dielektrika**, daß die festen Körper den festen Zusammenhang ihrer Teile eben jener intensiven Selbstelektrisierung verdanken, welche alle Molekularmomente in viel höherem Grade parallel richtet, als dies durch ein angelegtes Feld bei einer Flüssigkeit der Fall, ist und hierdurch Anlaß gibt zu dem anisotropen Gefüge, das alle echten Festkörper zeigen.¹

Sobald man diesen Gedanken ins Auge gefaßt hat, ist es selbstverständlich, daß, eben wenn er richtig ist, Gleichung (8') einen Wert von T_k liefern muß, der kleiner ist als die beobachtete Schmelztemperatur.

Denn bei anisotropen Körpern ist jedenfalls die Beziehung $E_t = \frac{1}{3} P$ oder nach der Schreibweise der Gleichung (6) $\mu = 1$ nicht mehr richtig. Diese Beziehung gilt z. B. für das Feld, das durch homogene Polarisierung in einer sphärischen Höhlung hervorgerufen wird. Sie gilt auch für das Feld in einem kubischen Gitter parallel orientierter Dipole in einem Gitterpunkt. In einem anisotropen Körper wird bestimmt nicht mehr der Faktor $\mu = 1$ in allen Richtungen gelten. Wir werden das innere Feld hier vergleichen können mit dem in

¹ Amorphe Körper sieht man heute wohl allgemein als Flüssigkeiten mit sehr hoher innerer Reibung an.

einer ellipsoidischen Höhlung oder mit dem Feld in einem Gitterpunkt eines rechtwinkelig-parallelepipedischen Dipolgitters. In den beiden letztgenannten Fällen gelten nach drei senkrechten Richtungen drei verschiedene Faktoren μ , von denen der größte immer größer als 1 ist.¹

Wir werden also annehmen, daß im festen (krystallisierten) Zustand die Gleichung (6) überhaupt nur für drei zueinander senkrechte, ausgezeichnete Richtungen gilt, und zwar im allgemeinen mit drei verschiedenen Werten von μ , deren größter jedenfalls größer als 1 ist. Und in dieser Richtung des größten μ -Wertes wird stabile Spontanelektrisierung möglich sein.² Und diese, also nach unserer Ansicht das Gefrieren, wird schon bei jener Temperatur eintreten können, die aus Gleichung (8) mit jenem größten μ -Wert folgt, also bei einer höheren Temperatur, als die Gleichung (8') ergeben würde.

So ergeben sich für die folgenden von Debye berechneten Substanzen, wenn man in (8) für T_k die Schmelztemperatur einsetzt, die folgenden Werte von μ :

Methylalkohol	$\mu = 1.05$
Äthylalkohol	$\mu = 1.06$
Amylalkohol	$\mu = 1.08$
Äthyläther	$\mu = 1.30$.

Ich habe absichtlich gesagt, die Spontanelektrisierung kann bei dieser Temperatur eintreten. Sie muß nicht. Denn daraus, daß die anisotrope Lagerung mit $\mu > 1$ möglich und stabil ist, folgt nicht, daß die isotrope durchaus unstabil ist; das wird sie erst unterhalb der aus (8') berechneten Temperatur.

Dagegen ist es durchaus ausgeschlossen, daß die Spontanelektrisierung sich bei Erhitzung über die Temperatur (8) erhalte. Das stimmt mit dem, was wir über die Möglichkeit des Unterkühlens von Flüssigkeiten und die Unmöglichkeit des Überhitzens von Krystallen wissen.

¹ Vgl. unten p. 19.

² Man vergleiche die ganz analogen Annahmen und Folgerungen, die Weiß für ferromagnetische Krystalle macht. Journ. de Phys. (4), 6, p. 663 (1907).

Ich bilde mir natürlich nicht ein, mit diesen wenigen Worten bewiesen zu haben, daß der Debye'sche Punkt der Schmelzpunkt sein muß. Allein ich glaube doch, daß diese Auffassung genug für sich hat, um ein näheres Eingehen auf die modifizierte Theorie und ihre Folgerungen unter diesem Gesichtspunkt zu rechtfertigen.

Es muß zunächst gezeigt werden, daß das dielektrische Verhalten der festen Körper von der Theorie richtig wiedergegeben wird. Man kann nämlich im ersten Augenblick glauben, daß nach dieser Auffassung des festen Zustandes alle Festkörper »ferroelektrisch« (s. v. v.) sein müßten. Wir werden sehen, daß dies nicht der Fall ist, und die einzige Analogie zum Ferromagnetismus in der Piezo- und Pyroelektrizität finden.

§ 4. Das dielektrische Verhalten eines Elementarkrystals.

Ich stelle mir also vor, daß eine anisotrope Lagerung der Moleküle (etwa in einem rechtwinklig-parallelepipedischen Gitter) möglich ist, für welche nicht die Gleichung (3), sondern bei richtiger Wahl des Koordinatensystems die folgenden drei Gleichungen in den drei Koordinatenrichtungen gelten:

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}'_x &= \mathfrak{E}_x + \frac{\mu}{3} \mathfrak{P}_x \\ \mathfrak{E}'_y &= \mathfrak{E}_y + \frac{\lambda\mu}{3} \mathfrak{P}_y \\ \mathfrak{E}'_z &= \mathfrak{E}_z + \frac{\lambda'\mu}{3} \mathfrak{P}_z.\end{aligned}\tag{9}$$

λ und λ' sind Zahlenfaktoren kleiner als 1, μ eine Zahl größer als 1, \mathfrak{E}' , \mathfrak{E} und \mathfrak{P} beziehungsweise die Vektoren der »totalen« elektrischen Feldstärke, der elektrischen Feldstärke und der Elektrisierung.

Außerdem benötigen wir jetzt zwei Gleichungen, welche ausdrücken, daß die eintretende Elektrisierung der totalen elektrischen Feldstärke parallel ist. Denn eben die totale elektrische Feldstärke, d. h. die Feldstärke die an dem Ort eines Moleküls wirklich wirkt, bestimmt die Vorzugsrichtung für die

Stellung der elektrischen Molekülachse und damit die Richtung der Elektrisierung. Wir haben also

$$\frac{\mathfrak{G}'_x}{\mathfrak{P}_x} = \frac{\mathfrak{G}'_y}{\mathfrak{P}_y} = \frac{\mathfrak{G}'_z}{\mathfrak{P}_z}$$

oder

$$\frac{\mathfrak{G}_x + \frac{\mu}{3} \mathfrak{P}_x}{\mathfrak{P}_x} = \frac{\mathfrak{G}_y + \frac{\lambda\mu}{3} \mathfrak{P}_y}{\mathfrak{P}_y} = \frac{\mathfrak{G}_z + \frac{\lambda'\mu}{3} \mathfrak{P}_z}{\mathfrak{P}_z}. \quad (10)^1$$

Daraus geht hervor, daß die Richtungen von \mathfrak{G} und \mathfrak{P} jetzt nicht mehr zusammenfallen, wenn \mathfrak{G} nicht mit einer Koordinatenrichtung zusammenfällt.

Die statistische Gleichung (4) bleibt ungeändert und ebenso die Bedeutung von α nach (5), nur müssen wir unter P und E_t jetzt die absoluten Beträge der Vektoren \mathfrak{P} und \mathfrak{G}' denken. Die sieben Gleichungen (4), (5), (9) und (10) dienen zur Bestimmung der drei Variablen \mathfrak{P} als Funktion von \mathfrak{G} unter Vermittlung der vier Hilfsvariablen \mathfrak{G}' und α .

Es ist übersichtlicher, sich von einem Teile der Hilfsvariablen zu befreien, indem man die Ausdrücke (10) gleichsetzt $\frac{\mu}{3}(1+\varepsilon)$, unter ε eine neue Hilfsvariable verstanden. Dann ist

$$\mathfrak{G}' = \frac{\mu}{3} (1+\varepsilon) \mathfrak{P}$$

und wir gewinnen aus (4), (5), (9) und (10) unter Ausscheidung der Hilfsvariablen \mathfrak{G}' die fünf Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon\mu}{3} \mathfrak{P}_x &= \mathfrak{G}_x \\ \frac{\mu}{3} (1+\varepsilon-\lambda) \mathfrak{P}_y &= \mathfrak{G}_y \\ \frac{\mu}{3} (1+\varepsilon-\lambda') \mathfrak{P}_z &= \mathfrak{G}_z \end{aligned} \quad (11)$$

¹ Analog den Gleichungen (6) bei Weiß, Journ. de Phys. (4) 6, p. 668 (1907).

$$(1 - \mu b) \frac{P}{P_0} = \mu b \varepsilon \frac{P}{P_0} + f(\alpha)$$

$$\alpha = \frac{\mu m}{3kT} (1 + \varepsilon) P$$

mit den Hilfsvariablen α und ε und den Abkürzungen

$$P = \sqrt{\mathfrak{P}_x^2 + \mathfrak{P}_y^2 + \mathfrak{P}_z^2}, \quad f(\alpha) = \frac{\cosh \alpha}{\sinh \alpha} - \frac{1}{\alpha}.$$

Wir finden unsere frühere Behauptung bestätigt, daß im Falle $\mathfrak{E} = 0$ \mathfrak{P} mit einer der Koordinatenrichtungen zusammenfallen muß, und es ließe sich leicht zeigen, daß nur der Fall $\mathfrak{P}_x \neq 0$ stabil ist. ε ist dann gleich Null und wir kommen formal auf den von Debye behandelten, im vorigen Paragraphen besprochenen Fall der Isotropie zurück, nur daß eben $\mu > 1$:

$$(1 - \mu b) \frac{P_s}{P_0} = f(\alpha_s) \quad (4')$$

$$\alpha_s = \frac{Nm^2 \mu}{3kT} \frac{P_s}{P_0}. \quad (5')$$

Ich habe hier auch α mit dem Index s versehen, um anzudeuten, daß es der zu P_s gehörige Wert ist. In Ergänzung des früher Gesagten möchte ich noch folgendes bemerken. Mißt man in (4') und (5') die Polarisation in Bruchteilen einer gewissen »kritischen« Polarisation $\frac{P_0}{1 - \mu b}$, die Temperatur in Bruchteilen der kritischen T_k [Gleichung (8)], d. h. setzt man

$$\pi = (1 - \mu b) \frac{P_s}{P_0} \quad \tau = \frac{T}{T_k}, \quad (12)$$

so verschwinden alle Materialkonstanten und wir erhalten die einfachen Gleichungen

$$\pi = f(\alpha)$$

$$\alpha = \frac{3}{\tau} \pi. \quad (13)$$

Diese Gleichungen sind wörtlich gleichlautend mit den von Weiß¹ für Ferromagnetika aufgestellten und enthalten das »Gesetz der elektrisch korrespondierenden Zustände«:

Mißt man Spontanelektrisierung und Temperatur in der oben angegebenen Weise, so ist ihre funktionale Abhängigkeit für alle Dielektrika die gleiche und die gleiche, die zwischen Sättigungsmagnetisierung und Temperatur eines Ferromagnetikums besteht.

Das Gesetz gilt hier jedoch nur angenähert, weil wir die Temperaturabhängigkeit von b und P_0 vernachlässigt haben (siehe oben p. 6, Anmerkung). Wir werden bei Besprechung der Pyroelektrizität darauf zurückkommen.

Ich will nun einen Teil der Materie, in welchem bei Abwesenheit eines äußeren Feldes tatsächlich die durch (4') und (5') gegebene Selbstelektrisierung P_s überall dieselbe Richtung hat, einen Elementarkrystall nennen.

Daß dies nämlich in einem endlichen Bezirk eines quasi-isotropen festen Körpers nicht der Fall sein wird, ist selbstverständlich; die Polarisation wird vielmehr schon in sehr kleinen Bezirken alle möglichen Richtungen aufweisen, entsprechend der krystallinischen Struktur jedes echten Festkörpers. Wie wir sehen werden, geht aus den pyro- und piezoelektrischen Eigenschaften der Krystalle hervor, daß auch ein gewöhnlicher Krystall nicht immer das ist, was wir soeben einen Elementarkrystall genannt haben, sondern daß wir uns einen wirklichen Krystall je nach seinen Symmetrieeigenschaften in bestimmter Weise als Durchdringung solcher Elementarkrystalle vorzustellen haben, ganz analog wie nach Weiß ein wirklicher Pyrrhotinkrystall als Durchdringung dreier magnetisch einfacher Pyrrhotine zu denken ist.² Doch davon später.

Wir untersuchen also zunächst das dielektrische Verhalten eines solchen Elementarkrystalls.

¹ Weiß, l. c., p. 661, Gleichung (1), und p. 664, Gleichung (5), ferner die ausgezogene Kurve in Fig. 2, p. 665.

² Weiß, Journ. de Phys. (4), 4, p. 480 (1905).

Von seinem permanenten elektrischen Moment wird natürlich äußerlich nichts zu bemerken sein, selbst wenn wir ein Stück isoliert vor uns hätten. Denn die Elektrisierung bleibt konstant, wenn wir die Temperatur nicht ändern, und wird daher durch Oberflächenladungen in ihren äußeren Wirkungen vollständig kompensiert.

Was wir demnach als Elektrisierung beim Anlegen eines äußeren Feldes auftreten sehen, ist nur die (geometrische) Differenz aus der durch die Gleichungen (11) bestimmten Elektrisierung \mathfrak{P} und der durch die Gleichungen (4') und (5') bestimmten Spontanelektrisierung P_s in der Richtung der x -Achse.

Die Lösungen von (11) sind leicht zu finden, wenn \mathfrak{E} klein ist gegen die »kritische« Elektrisierung $\frac{P_0}{1-\mu b}$, P_s dagegen von derselben Größenordnung wie diese. Das letztere ist für Temperaturen, die der kritischen nicht allzu nahe liegen, durch die Gestalt (13) der Selbstelektrisierungsgleichungen verbürgt (man denke an die Verhältnisse bei den Ferromagnetics), das erstere darf nach den von Debye berechneten Zahlen (a und b) für alle Feldstärken, mit denen man messende Versuche auszuführen pflegt, mit Sicherheit angenommen werden.¹ Die Gleichungen lassen sich dann durch Werte von $\mathfrak{P}_x - P_s$, \mathfrak{P}_y , \mathfrak{P}_z , ϵ erfüllen, die von derselben Größenordnung sind wie \mathfrak{E} , und man findet leicht (bis auf Größen höherer Ordnung der als klein angenommenen Quotienten) unter Rücksicht auf (4') und (5'):

$$\mathfrak{P}_x - P_s = \frac{\frac{3b}{1-\mu b} + \frac{9T_k}{\mu T} f'(a_s)}{1 - \frac{3T_k}{T} f'(a_s)} \mathfrak{E}_x \quad (15)^2$$

$$\mathfrak{P}_y = \frac{3}{\mu(1-\lambda)} \mathfrak{E}_y \quad \mathfrak{P}_z = \frac{3}{\mu(1-\lambda')} \mathfrak{E}_z.$$

¹ Siehe unten p. 26.

² Nicht berücksichtigt ist hierbei der Umstand, daß infolge der Volumänderung durch Elektrostriktion die Größen b und P_0 , welche der Dichte proportional sind, sich etwas ändern werden, sowie die scheinbaren Moments-

Dabei ist α_s als Hilfsgröße aufzufassen, die durch die Gleichungen (4') und (5') bestimmt wird, also eine ganz bestimmte Temperaturfunktion.

Man sieht, daß in erster Näherung die Momentsänderungen tatsächlich den \mathcal{E} proportional sind. Unser Elementarkrystall verhält sich also für den Beobachter wie ein gewöhnlicher anisotroper dielektrischer Körper mit drei verschiedenen Dielektrizitätskonstanten in drei zueinander senkrechten Richtungen, also etwa wie ein rhombischer Schwefelkrystall. Die Richtungen y und z verhalten sich in elektrischer Beziehung wie die zum »plan magnétique« senkrechte Achse des Pyrrhotins in magnetischer.¹ Auch die stärksten Felder, die wir anwenden können, sind nicht imstande, die Elektrisierung um viel aus ihrer stabilen Ruhelage herauszudrehen, weil sie doch noch klein sind gegen das innere Feld.

Anders wäre die Sache, wenn λ oder λ' sehr nahe bei 1 lägen. Dann würde ein merkliches Herausdrehen der Polarisation aus ihrer Ruhelage schon durch verhältnismäßig schwache Felder möglich, die betreffende Achse würde sich wie die zweite Achse des Pyrrhotins, die Ebene der beiden Achsen wie der Plan magnétique verhalten. Unsere Lösung würde dann unrichtig, weil einer der Nenner in (15) sehr klein und das betreffende \mathfrak{P} nicht mehr gegen P_s zu vernachlässigen wäre. Ich sehe mich bis jetzt nicht veranlaßt, diesen Fall näher ins Auge zu fassen.

Dagegen wird unsere Lösung jedenfalls unrichtig in sehr großer Nähe des kritischen Punktes, da dort $f'(\alpha_s)$ sich dem Werte $1/3$, T dem Werte T_k nähert und daher der Nenner des ersten Ausdruckes (15) zu verschwinden droht. Die Theorie läßt also erwarten, daß besondere Anomalien im Verhalten der Dielektrika knapp unterhalb des Schmelzpunktes auftreten.

Während die eine der drei Konstanten in sehr komplizierter Weise von der Temperatur abhängt, sind die beiden anderen

änderungen durch eventuelle Verzerrungen der kompensierenden Oberflächenschichten. Da ich bis jetzt außerstande bin, die Elektrostriktion sowie überhaupt die elastischen Eigenschaften der festen Körper direkt aus der Theorie zu folgern, unterlasse ich die Berechnung der so verursachten Momentsänderungen.

¹ Weiß, Journ. de Phys. (4), 6, p. 667 (1907).

von der Temperatur unabhängig. In einem quasiisotropen kristallinen Körper müssen, wie schon bemerkt, die Elementarkristalle alle möglichen Richtungen haben. Seine Dielektrizitätskonstante wird daher das arithmetische Mittel aus den dreien des Elementarkristalls sein und ebenfalls in komplizierter Weise von der Temperatur abhängen.

Für das dielektrische Verhalten der Kristalle werden im § 7 Beispiele¹ gegeben werden.

§ 5. Der Fall $\mu b > 1$.

Ich möchte noch auf folgendes aufmerksam machen. Gleichung (4') wird physikalisch unerfüllbar, wenn das Produkt μb (nach Debye, da $\mu = 1$, einfach b) gleich 1 oder größer als 1 wird. Je näher μb an 1 liegt, desto größer ist bei bestimmter Temperatur die Selbstelektrisierung und, wenn μb den Wert 1 erreicht oder überschreitet, dann gibt es keinen endlichen Wert der Elektrisierung, der mit dem von ihm selbst nach (6) hervorgebrachten inneren Feld im Gleichgewicht wäre. Auch die kritische Temperatur wird dann unendlich oder nimmt negative Werte an, was sinnlos ist.¹

Hieraus geht zunächst hervor, daß es kein flüssiges Dielektrikum geben darf, für welches der Wert b (nach Debye), beziehungsweise μb (nach mir) die Einheit überschreitet. Diese Behauptung der Theorie läßt sich an jedem Dielektrikum durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit seiner dielektrischen Konstante nachprüfen.

Ich glaube aber, daß auch der Fall $\mu b > 1$ eine ausgedehnte und wichtige physikalische Bedeutung hat. Stellen wir uns nämlich vor, daß ein solcher Körper für einen Augen-

¹ In der Weiß'schen Theorie der Ferromagnetika gibt es hierzu nichts Analoges; denn es werden dort sinngemäß keine »Polarisationsmagnetonen« angenommen, keine Dipole, deren Moment dem Felde proportional ist. Infolgedessen kann die Polarisation nie über einen gewissen endlichen Wert steigen (bei uns P_0), welcher der vollkommenen Parallelstellung aller konstanten Molekularmomente entspricht, und diese wird bei endlicher Temperatur durch beliebig hohe Feldwerte nur asymptotisch hergestellt. Es gibt also immer eine endliche Gleichgewichtsmagnetisierung.

blick existiere, vielleicht durch Mischung zweier Flüssigkeiten hergestellt, und im Augenblick keine Polarisierung habe. Er ist natürlich instabil.

Was würde geschehen? Die Polarisierung würde rapid wachsen und dabei in jedem Moment einen Feldwert E_t [nach (6)] erzeugen, der größer wäre als derjenige Feldwert, der [nach (4)] die betreffende Polarisierung im Gleichgewicht zu halten vermag. Die Polarisierung würde also immer weiter wachsen, ohne einen stabilen Zustand zu erreichen.

Natürlich nicht ins Unendliche, sondern nur so lange, bis unsere Gleichungen zu gelten aufhören! Die Polarisierungselektronen würden sich nämlich immer weiter aus ihrer Ruhelage entfernen, die rücktreibende Kraft würde (zunächst für die am lockersten gebundenen) aufhören der Elongation proportional zu sein und sie würden aus dem Molekülverband herausgerissen. Hiedurch nimmt aber die Größe b ab, die mit der Zahl dieser Elektronen proportional ist.¹ Und in dieser Weise würden solange Polarisierungselektronen aus dem Molekülverband losgerissen, bis $\mu b < 1$ geworden wäre.²

Ich will nun an dieser Stelle nicht versuchen, die Theorie eines Körpers zu geben, der sich in einem solchen Zustand befindet. Dieselbe würde sich ziemlich kompliziert gestalten, da nun auch die Träger der »fertigen« Dipole Ladungen tragen und daher durch ein Feld nicht nur Drehmomente, sondern auch translatorische Kräfte erfahren. Ich will nur auf die Möglichkeiten der Deutung hinweisen, die man diesem Falle geben könnte.

Erstens ist es möglich, den oben geschilderten Vorgang als die Einleitung zu einer chemischen Reaktion zu deuten: ein instabiles Gemisch, in welchem infolge dieser elektrischen Instabilität die Molekülverbände in geladene Teile zerrissen werden und sich infolge der elektrostatischen Anziehung zu neuen Molekülen vereinigen (welche vielleicht imstande sind, einen Körper mit $\mu b < 1$ aufzubauen).

¹ Debye, l. c., p. 99, Gleichung (10).

² Beiläufig bemerkt, ist es ganz gut möglich, daß auch, wenn $\mu b < 1$, die Gleichgewichtspolarisierung so groß wäre, daß Elektronen aus ihrem Verband losgetrennt werden.

Wenn dagegen keine stabileren Moleküle möglich sind, so muß ein Teil der losgerissenen Elektronen frei bleiben. Dieser Fall könnte die elektrolytische Dissoziation und vielleicht auch den metallischen Zustand umfassen.

Doch ist hier, wie gesagt, eine Erweiterung der Theorie nötig.

§ 6. Die Piezoelektrizität des Elementarkrystals.

Wir wollen nun zeigen, wie man von unserer Auffassung aus auf eine prinzipiell höchst einfache Weise zur Darstellung der piezoelektrischen Erscheinungen kommen kann.

Wir studieren wieder zunächst die piezoelektrischen Eigenschaften eines Elementarkrystals.

Es ist durchaus natürlich anzunehmen, daß in den Gleichungen (9) die Faktoren der \mathfrak{P} sich bei Deformation ändern, Funktionen der Deformationsgrößen sind. Ja, nicht genug an dem, es wird sich jedenfalls bei Deformation auch die Lage jener drei Achsen ändern, in bezug auf welche die Gleichungen (9) diese ihre einfache Gestalt annehmen; d. h. es werden auf der rechten Seite jeder Gleichung linear-homogene Funktionen von \mathfrak{P}_x , \mathfrak{P}_y und \mathfrak{P}_z stehen, deren sämtliche Koeffizienten Funktionen der Deformationsgrößen sind.

Wir werden diese Koeffizienten bei der Kleinheit der Deformation als lineare Funktionen der Deformationsgrößen ansehen dürfen. Um uns aber nicht in dem wüsten Gewirr von 54 Koeffizienten des allgemeinen Ansatzes zu verlieren, wollen wir, nur als Anhaltspunkt für den Ansatz, das Feld in einem Gitterpunkt eines leicht deformierten, ursprünglich rechtwinklig-parallelepipedischen Punktgitters von parallel orientierten, kleinen Dipolen betrachten. Die Deformationsgrößen seien in der gewöhnlichen Bezeichnungsweise

$$\begin{array}{ccc} x_x & y_y & z_z \\ x_y & y_z & z_x. \end{array}$$

Seien ferner \mathfrak{P}_x , \mathfrak{P}_y , \mathfrak{P}_z die Komponenten des mittleren Momentes der Volumeinheit, d. h. der Momentensumme aller in der Volumeinheit des Gitters enthaltenen Dipole, \mathfrak{G}_x^i , \mathfrak{G}_y^i , \mathfrak{G}_z^i

die Komponenten des Feldes, das in einem Gitterpunkt durch die Wirkung aller übrigen Dipole hervorgebracht wird, dann lehrt eine ziemlich mühselige, aber durchaus elementare Rechnung, daß wir setzen können

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_x^t &= \frac{\mu}{3} [(1 + \lambda_{11})\mathfrak{P}_x + \lambda_{12}\mathfrak{P}_y + \lambda_{31}\mathfrak{P}_z] \\ \mathfrak{E}_y^t &= \frac{\mu}{3} [\lambda_{12}\mathfrak{P}_x + (\lambda + \lambda_{22})\mathfrak{P}_y + \lambda_{23}\mathfrak{P}_z] \\ \mathfrak{E}_z^t &= \frac{\mu}{3} [\lambda_{31}\mathfrak{P}_x + \lambda_{23}\mathfrak{P}_y + (\lambda' + \lambda_{33})\mathfrak{P}_z],\end{aligned}\tag{16}$$

wobei die Größen λ mit zwei Indices die folgenden homogenlinearen Funktionen der Deformationsgrößen bedeuten:

$$\begin{aligned}\lambda_{11} &= a_{11}x_x + a_{12}y_y + a_{31}z_z & \lambda_{23} &= a_1y_z \\ \lambda_{22} &= a_{12}x_x + a_{22}y_y + a_{23}z_z & \lambda_{31} &= a_2z_x \\ \lambda_{33} &= a_{31}x_x + a_{23}y_y + a_{33}z_z & \lambda_{12} &= a_3x_y.\end{aligned}\tag{17}$$

Die Größen μ , λ , λ' und die neun Größen a sind reine Zahlen von der Größenordnung der Einheit und durch die Verhältnisse der Gitterkonstanten bestimmt. Sie erscheinen als Summen gewisser Ortsfunktionen über alle in einer großen Kugel enthaltenen Punkte des (nicht deformierten) Gitters.¹ Ich setze sie nicht her, weil nur die Symmetrieverhältnisse, die schon aus der Bezeichnungsweise hervorgehen, für uns von Interesse sind.

Es bestehen zwischen ihnen noch die Relationen

$$\begin{aligned}a_{11} + a_{12} + a_{31} &= 0 \\ a_{12} + a_{22} + a_{23} &= 0 \\ a_{31} + a_{23} + a_{33} &= 0,\end{aligned}\tag{18}$$

¹ Bei der Rechnung wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß das Gitter sich nicht ins Unendliche erstreckt (in welchem Falle die Lösung unbestimmt würde), sondern im Endlichen irgendwie durch eine geschlossene Fläche begrenzt ist und daß die scheinbaren Flächenladungen auf derselben durch gleichgroße wahre Ladungen kompensiert seien.

so daß also identisch in den Deformationsgrößen

$$\lambda_{11} + \lambda_{22} + \lambda_{33} = 0,$$

und die Relation

$$\frac{\mu}{3} (1 + \lambda + \lambda') = 1,$$

woraus hervorgeht, daß immer mindestens eine der drei Zahlen μ , $\mu\lambda$, $\mu\lambda'$ positiv und größer als 1 sein muß (und zwar die, welche der Richtung kleinsten Gitterabstandes entspricht).¹

Wir wollen nun wirklich durch die Gleichungen (16) und (17) unsere Gleichungen (9) für den Fall der Deformation erweitern, ohne uns gerade vorzustellen, daß in einem Elementarkrystall die Moleküle wirklich genau in einem solchen Punktgitter angeordnet sind. Von den Relationen (18) werden wir keinen Gebrauch machen.

Dann erhalten wir also zur Bestimmung der piezoelektrischen Momente des Elementarkrystalls, wenn wir wieder das Verhältnis $\frac{\mathfrak{E}'}{\mathfrak{P}}$ gleich $\frac{\mu}{3} (1 + \varepsilon)$ setzen, aus (16) das folgende Gleichungssystem, das eine Erweiterung der ersten drei Gleichungen (11) darstellt (aber mit $\mathfrak{E} = 0$):²

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \lambda_{11}) \mathfrak{P}_x - \lambda_{12} \mathfrak{P}_y - \lambda_{31} \mathfrak{P}_z &= 0 \\ -\lambda_{12} \mathfrak{P}_x + (1 + \varepsilon - \lambda - \lambda_{22}) \mathfrak{P}_y - \lambda_{23} \mathfrak{P}_z &= 0 \\ -\lambda_{31} \mathfrak{P}_x - \lambda_{23} \mathfrak{P}_y + (1 + \varepsilon - \lambda' - \lambda_{33}) \mathfrak{P}_z &= 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Die beiden letzten Gleichungen (11) bleiben ungeändert bis auf kleine Änderungen von b und P_0 , die von der Dichteänderung herrühren; wir schreiben deshalb b' und P'_0 :

$$\begin{aligned} (1 - \mu b') \frac{P}{P'_0} &= \mu b' \varepsilon \frac{P}{P'_0} + f(\alpha) \\ \alpha &= \frac{\mu m}{3 k T} (1 + \varepsilon) P. \end{aligned} \quad (20)$$

¹ Vgl. die Annahme p. 8.

² Wir setzen nämlich, wie üblich, voraus, daß die auftretenden Oberflächenladungen durch Stanniolbelegungen zum Elektrometer abgeleitet werden oder, wenn man will, von dort her kompensiert werden, so daß kein äußeres Feld entsteht.

Hiezu die ganz ungeänderten Gleichungen (4') und (5'):

$$(1 - \mu b) \frac{P_s}{P_0} = f(\alpha_s) \quad (4')$$

$$\alpha_s = \frac{Nm^2 \mu}{3kT} \frac{P_s}{P_0} \quad (5')$$

b' und P'_0 haben folgende Werte:

$$b' = b(1 - x_x - y_y - z_z) \quad (21)$$

$$P'_0 = P_0(1 - x_x - y_y - z_z),$$

da sie der Dichte proportional sind und bei verschwindender Deformation in b und P_0 übergehen. P hat wie oben die Bedeutung:

$$P = \sqrt{\mathfrak{P}_x^2 + \mathfrak{P}_y^2 + \mathfrak{P}_z^2} \quad (22)$$

(19) und (20) bestimmen unter Rücksicht auf (4'), (5'), (21) und (22) die piezoelektrischen Momentsänderungen $\mathfrak{P}_x - P_s$, \mathfrak{P}_y und \mathfrak{P}_z .

Es zeigt sich nun mit Rücksicht auf die Kleinheit der Größen λ mit zwei Indices [welche nach (17) von derselben Größenordnung wie die Deformationsgrößen sind], daß die Momentsänderungen gegen P_s in demselben Grade verschwindend klein sind wie die Deformationsgrößen gegen die Einheit. Sie lassen sich daher leicht in diesem Grade der Annäherung bestimmen und man findet:

$$\mathfrak{P}_x - P_s = P_s \frac{\lambda_{11} \left(\frac{\mu b}{1 - \mu b} + \frac{3T_k}{T} f'(\alpha_s) \right) - \frac{x_x + y_y + z_z}{1 - \mu b}}{1 - \frac{3T_k}{T} f'(\alpha_s)} \quad (23)$$

$$\mathfrak{P}_y = \frac{P_s}{1 - \lambda} \lambda_{12} \quad \mathfrak{P}_z = \frac{P_s}{1 - \lambda'} \lambda_{31}$$

P_s und α_s sind die durch die Gleichungen (4') und (5') bestimmten Temperaturfunktionen.

Bezüglich der Gültigkeitsgrenzen dieser Lösungen gilt dasselbe, was zu (15) bemerkt wurde. In unmittelbarer Nähe von $T = T_k$ kann man Abweichungen erwarten.

Die Ausdrücke (23) stellen zwar die wirklich eintretenden Momentsänderungen dar, aber nicht die, die man beobachten würde. Die Verzerrung der kompensierenden elektrischen Oberflächenschicht gibt zu scheinbaren Momentsänderungen Anlaß, die mitbeobachtet werden. Ein Stück der Oberfläche, dessen äußere Normale der positiven x -Achse parallel ist, trägt eine Kompensationsladung von der Flächendichte $-P_s$. Bei der Deformation wächst die Fläche im Verhältnis $(1+y_y+z_z):1$, die Ladungsdichte beträgt dann $-P_s(1-y_y-z_z)$. Hierdurch wird ein positives $(\mathfrak{P}_x) = (y_y+z_z)P_s$ vorgetäuscht.

Alles dies zusammenfassend, wollen wir das gesamte beobachtete piezoelektrische Moment in der x -Richtung mit A bezeichnen, also

$$A = \mathfrak{P}_x - P_s + (\mathfrak{P}_x),$$

und der Symmetrie halber B für \mathfrak{P}_y , C für \mathfrak{P}_z schreiben. Ferner setzen wir [siehe Ansatz (17)]:

$$\begin{aligned}
 P_s \frac{a_{11} \left(\frac{\mu b}{1-\mu b} + \frac{3 T_k}{T} f'(a_s) \right) - \frac{1}{1-\mu b}}{1 - \frac{3 T_k}{T} f'(a_s)} &= \gamma_1 \\
 P_s \cdot (a_{12} - 1) \frac{\frac{\mu b}{1-\mu b} + \frac{3 T_k}{T} f'(a_s)}{1 - \frac{3 T_k}{T} f'(a_s)} &= \gamma_2 \\
 P_s \cdot (a_{31} - 1) \frac{\frac{\mu b}{1-\mu b} + \frac{3 T_k}{T} f'(a_s)}{1 - \frac{3 T_k}{T} f'(a_s)} &= \gamma_3 \\
 a_3 \frac{P_s}{1-\lambda} &= \gamma_4 \quad a_2 \frac{P_s}{1-\lambda'} = \gamma_5.
 \end{aligned} \tag{24}$$

Dann hat man für das piezoelektrische Verhalten des Elementarkrystals die folgenden einfachen Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 A &= \gamma_1 x_x + \gamma_2 y_y + \gamma_3 z_z \\
 B &= \gamma_4 x_y \\
 C &= \gamma_5 z_x.
 \end{aligned} \tag{25}$$

§ 7. Zusammensetzung wirklicher Krystalle aus Elementarkrystallen.

Die Gleichungen (25) stimmen mit jenen überein, welche durch Spezialisierung nach Symmetrie aus dem allgemeinen Voigt'schen Ansatz für rhombisch-hemimorphe Krystalle folgen.¹ Mit Rücksicht auf die Ausdrücke (23) liegt es auf der Hand, daß man durch passende Abänderung des Ansatzes (17), den wir ja nur versuchsweise gemacht haben, die piezoelektrischen Gleichungen jedes beliebigen Krystalltypus erhalten könnte, auch den allgemeinen Voigt'schen Ansatz. Und soweit könnten wir uns damit zufrieden geben und unseren Elementarkrystall einfach mit einem wirklichen Krystall identifizieren.

Nun werden wir aber später sehen und es liegt wegen der Temperaturabhängigkeit von P_s auf der Hand, daß der Elementarkrystall pyroelektrisch ist. Und das sind nicht die Krystalle aller Typen, schon vermöge ihrer Symmetrie. Auch haben wir gesehen, daß der Elementarkrystall elektrisch dreiachsig ist (oder mindestens zweiachsig, wenn $\lambda = \lambda'$).

Mindestens einen Teil der Krystalltypen müssen wir demnach als Durchdringungen von Elementarkrystallen auffassen, Durchdringungen in dem Sinne, daß die Materie in einem physikalisch endlichen Raume sich gleichmäßig auf zwei oder mehrere Elementarkrystalle (d. h. Polarisationsrichtungen) aufteilt, während nur physikalisch unendlich kleine oder, sagen wir, sehr kleine Räume so gebaut sind wie ein Elementarkrystall.

Es scheint mir aber denn doch noch zu fraglich, ob die hier vorgetragene Ansicht über die Konstitution der Festkörper sich dauernd nützlich erweisen wird, und die Theorie noch zu wenig fest gegründet, als daß es sich lohnen würde, jetzt schon auf die Möglichkeiten, die sich für die einzelnen Krystalltypen darbieten, einzugehen. Wir würden uns in ein wüstes Gebiet von Spekulationen bezüglich eventueller Änderungen

¹ Beiläufig bemerkt, entspricht unser Gitter mit Rücksicht auf die (statistische) Orientierung der Moleküle genau der Symmetrie der rhombischen Hemimorphie.

des Ansatzes (17) und der Art und Weise der Zusammensetzung der verschiedenen Krystalle aus Elementarkrystallen verlieren.

Ich will nur beispielsweise mitteilen, wie weit ich mit dem Ansatz (17), der ja durch das Verhalten eines Dipolgitters einigermaßen nahegelegt ist, beim Quarz und Turmalin, den piezo- und pyroelektrisch am besten untersuchten Mineralen, gekommen bin.

Den Quarzkrystall habe ich mir vorgestellt als eine Durchdringung von drei elementaren Quarzen, deren Spontanelektrisierungsachsen (x -Achsen) Winkel von 120° miteinander machen, während drei gleichartige Nebenachsen (etwa die drei z -Achsen) zusammenfallen. In genau der gleichen Weise denkt sich Weiß den Pyrrhotinkrystall aus drei magnetisch einfachen Komponenten zusammengesetzt und gelangt so zu einer sieghaften Entwirrung der anfangs überaus verwickelt scheinenden magnetischen Eigenschaften dieses Minerals. Nur nehmen wir an, daß sich die Materie genau zu drei gleichen Teilen auf die drei elektrischen Komponenten verteilt, während dies nach Weiß bei den magnetischen Komponenten des Pyrrhotins nur ausnahmsweise genau zutrifft.

Man sieht sofort, daß eine solche Durchdringung bei gleichmäßiger Erwärmung kein elektrisches Moment annimmt, was der Erfahrung entspricht.

Für die piezoelektrischen Gleichungen finde ich:

$$A = -\frac{1}{4}(\gamma_2 + 2\gamma_4 - \gamma_1)(x_x - y_y)$$

$$B = \frac{1}{4}(\gamma_2 + 2\gamma_4 - \gamma_1)x_y$$

$$C = 0.$$

Der Voigt'sche Ansatz, der durch die Erfahrung bestätigt ist, lautet:

$$A = -\varepsilon_{11}(x_x - y_y) - \frac{1}{2}\varepsilon_{14}y_z$$

$$B = \frac{1}{2}\varepsilon_{14}z_x + \varepsilon_{11}x_y$$

$$C = 0.$$

Man sieht, daß mein Ansatz die Erfahrung nur teilweise richtig wiedergibt, es fehlt die zweite piezoelektrische Konstante ε_{14} .

Das kann auch nicht anders sein, denn unser Bild besitzt eine zu hohe Symmetrie. Die krystallographische Hauptachse des Quarzes (bei uns z -Achse) ist zwar keine polare Achse, aber sie ist, wie schon aus dem optischen Drehvermögen des Quarzes hervorgeht, eine Achse »mit Schraubungssinn«, während unser Drilling, an der xy -Ebene gespiegelt, in sich selbst übergeht.

Wenn man durch eine leichte Abänderung des Ansatzes (17) im Elementarkrystall gleichfalls einen Schraubungssinn auszeichnet, erhält man die richtigen Gleichungen für Quarz. Fügt man nämlich in der ersten der drei Gleichungen (17) noch das Glied $a_{14}y_z$ auf der rechten Seite hinzu (und entsprechend in den anderen $a_{24}z_x$, beziehungsweise $a_{34}x_y$) und setzt in Ergänzung der Abkürzungen (24):

$$a_{14} \frac{\frac{\mu b}{1 - \mu b} + \frac{3 T_k}{T} f'(a_s)}{1 - \frac{3 T_k}{T} f'(a_s)} P_s = \gamma_6,$$

so findet man für den Drilling:

$$A = -\frac{1}{4}(\gamma_2 + 2\gamma_4 - \gamma_1)(x_x - y_y) + \frac{1}{2}\gamma_6 y_z$$

$$B = \frac{1}{4}(\gamma_2 + 2\gamma_4 - \gamma_1)x_y - \frac{1}{2}\gamma_6 z_x$$

$$C = 0.$$

in formaler Übereinstimmung mit Voigt und mit der Erfahrung.—

Der Turmalin muß in der Richtung der krystallographischen Hauptachse ein permanentes elektrisches Moment besitzen. Ich stelle mir ihn ebenfalls als Drilling vor, die zx -Ebenen der Komponenten ebenfalls um 120° gegeneinander verdreht, außerdem aber noch die z -Achsen um den spitzen Winkel ϑ aus der Schnittlinie der drei zx -Ebenen herausgedreht, so daß ein permanentes Moment in der Richtung dieser Schnittlinie

vorhanden ist. Eine ziemlich mühselige Rechnung führt mit dem Ansatz (17) genau zu dem durch die Erfahrung bestätigten Voigt'schen Ansatz:

$$\begin{aligned} A &= -\frac{1}{2} \varepsilon_{15} z_x + \varepsilon_{22} x_y \\ B &= \varepsilon_{22} (x_x - y_y) - \frac{1}{2} \varepsilon_{15} y_z \\ C &= -\varepsilon_{31} (x_x + y_y) - \varepsilon_{33} z_z, \end{aligned}$$

wobei sich die piezoelektrischen Konstanten des Turmalins durch die des Elementarkrystals und durch den Winkel ϑ folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{22} &= -\frac{1}{4} \cos \vartheta (\gamma_1 \cos^2 \vartheta - \gamma_2 + \gamma_3 \sin^2 \vartheta - 2\gamma_4 + 2\gamma_5 \sin^2 \vartheta) \\ \varepsilon_{15} &= -\sin \vartheta (\{\gamma_1 - \gamma_3\} \cos^2 \vartheta + \gamma_4 - \gamma_5 \cos 2\vartheta) \\ \varepsilon_{31} &= -\frac{1}{2} \sin \vartheta (\gamma_1 \cos^2 \vartheta + \gamma_2 + \gamma_3 \sin^2 \vartheta - 2\gamma_5 \cos^2 \vartheta) \\ \varepsilon_{33} &= -\sin \vartheta (\gamma_1 \sin^2 \vartheta + \gamma_3 \cos^2 \vartheta + 2\gamma_5 \cos^2 \vartheta). \end{aligned}$$

Bemerkt sei noch, daß auch das dielektrische Verhalten von Quarz und Turmalin durch das der Drillinge richtig wiedergegeben wird. Schreiben wir zur Abkürzung die Gleichungen (15) in der Form

$$\mathfrak{P}_x - P_s = \chi_1 \mathfrak{E}_x \quad \mathfrak{P}_y = \chi_2 \mathfrak{E}_y \quad \mathfrak{P}_z = \chi_3 \mathfrak{E}_z,$$

so erhält man durch eine einfache Rechnung die Dielektrizitätskonstante des Turmalindrillings in der Richtung der Achse:

$$1 + \chi_1 \sin^2 \vartheta + \chi_3 \cos^2 \vartheta$$

und in jeder Richtung senkrecht zur Achse:

$$1 + \frac{1}{2} (\chi_1 \cos^2 \vartheta + \chi_3 \sin^2 \vartheta + \chi_2).$$

Die des Quarzdrillings gehen natürlich für $\vartheta = 0$ daraus hervor.

Wir haben bei der Diskussion der Gleichungen (15) bemerkt, daß nur die eine der drei (jetzt mit χ_1, χ_2, χ_3 bezeichneten) Konstanten, nämlich χ_1 , von der Temperatur abhängt, χ_2 und χ_3 nicht. Daraus folgt, daß nach der vorgetragenen Theorie die Dielektrizitätskonstante des Quarzes in der Richtung der Achse von der Temperatur nicht abhängen darf. Die Erfahrung bestätigt diese Folgerung nicht.¹ Dieser vorläufige Widerspruch mit der Erfahrung würde jedoch verschwinden, wenn man die Theorie im Sinne der in § 11 gemachten Andeutungen erweiterte, eine Erweiterung, die auch aus vielen anderen Gründen geboten erscheint. Ich habe sie in dieser Mitteilung nur deshalb noch nicht vorgenommen, um den engen Anschluß an Debye und an die magnetische Theorie von Weiß nicht aufgeben zu müssen.

§ 8. Die Größenordnung der piezoelektrischen Erregung.

Die Zahlen a des Ansatzes (17) sind bei einem Punktgitter mit merklich verschiedenen Gitterkonstanten von der Größenordnung der Einheit. Dann folgt aus (24), daß die Konstanten γ von der Größenordnung der Spontanelektrisierung P_s sind, und das gleiche gilt nach den eben mitgeteilten Formeln für die piezoelektrischen Konstanten $\epsilon_{22}, \epsilon_{15}$ etc.

Nun ist P_s , wie wir wissen, bei Temperaturen, die der kritischen nicht allzu nahe liegen, ein merklicher Bruchteil der »kritischen« Elektrisierung $\frac{P_0}{1-\mu b}$, also von derselben Größenordnung wie diese oder auch wie P_0 .

P_0 läßt sich aber aus den von Debye berechneten Werten von a berechnen [siehe oben Gleichung (2) und (7)] und man findet beispielsweise für die vier oben genannten Flüssigkeiten

Methylalkohol . . .	$P_0 = 0.51 \cdot 10^4$	$\frac{P_0}{1-\mu b} = 4.8 \cdot 10^4$
Äthylalkohol	$P_0 = 0.45 \cdot 10^4$	» = $3.4 \cdot 10^4$
Amylalkohol	$P_0 = 0.42 \cdot 10^4$	» = $1.9 \cdot 10^4$
Äthyläther	$P_0 = 0.68 \cdot 10^4$	» = $1.0 \cdot 10^4$

in gewöhnlichen elektrostatischen CGS.

¹ Hasenöhr, diese Sitzungsberichte, 106, p. 69 (1897).

Es scheint mir eine sehr wesentliche Stütze der Theorie, daß tatsächlich alle piezoelektrischen Konstanten ε von der Größenordnung 10^4 elektrostatische CGS-Einheiten gefunden worden sind.¹

Ich glaube, es ist zum erstenmal, daß eine Theorie Rechenschaft gibt von der Größenordnung des piezoelektrischen Effektes, ohne irgendeine Annahme über die absolute Größe der elektrischen Momente der Moleküle, die Zahl der Elementarquanten, die sie enthalten o. dgl. zu machen.

Man sieht nämlich aus (2) und (7), daß in die Berechnung von P_0 außer der Konstante α , welche direkt aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante berechnet ist, nur eingehen: die Lohschmidt'sche Zahl und die universelle Boltzmannkonstante k .

§ 9. Pyroelektrizität.

Die Pyroelektrizität ist diejenige Erscheinung, welche am direktesten aus der Tatsache der Spontanelektrisierung folgt. In der Tat ist ja bekanntlich die Erklärung der Pyro- und Piezoelektrizität durch ein permanentes elektrisches Moment, das sich mit der Temperatur und bei Deformation ändert, sehr alt und das Neue unserer Darstellung besteht nur in der Beziehung auf die kinetische Theorie.

Ich will nur noch an dem Beispiel des Turmalins zeigen, daß die Theorie die Größenordnung auch der pyroelektrischen Konstanten richtig wiedergibt.

Wir benutzen die Gleichungen der Spontanelektrisierung jetzt in der einfachen Form (13):

$$\pi = f(\alpha) \quad \alpha = \frac{3}{\tau} \pi. \quad (13)$$

Dabei ist also nach (12)

$$\pi = (1 - \mu b) \frac{P_s}{P_0} \quad \tau = \frac{T}{T_k}. \quad (12)$$

¹ Winkelmann, Handbuch, 2. Auflage, IV³, p. 781 f.

Erhöhen wir die Temperatur auf τ' , so ist wieder

$$\pi' = f(\alpha') \quad \alpha' = \frac{3}{\tau'} \pi'$$

und $\Delta\pi = \pi' - \pi$ gibt die «wahre» pyroelektrische Erregung, d. h. diejenige, welche eintreten würde; wenn wir das Volumen konstant hielten.

Wir könnten leicht $\pi' - \pi$ in eine Reihe nach Potenzen von $\tau' - \tau$ entwickeln, ich will aber die allgemeine Form nicht hinschreiben, sondern von einer Annäherung Gebrauch machen, die bei einem so schwer schmelzbaren Mineral wie Turmalin gestattet ist.

Ich konnte den Schmelzpunkt des Turmalins nicht aufreiben, aber er liegt sicher sehr hoch, sagen wir 2000° absolut.¹ τ entspreche einer Temperatur von höchstens 400 oder 500° absolut. τ ist daher höchstens $1/4$. Dann unterscheidet sich π nur um wenige Prozente von der Einheit² und α ist nach (13) ungefähr $= 10$. Unter diesen Umständen können wir die Funktion

$$f(\alpha) = \frac{ch\alpha}{sh\alpha} - \frac{1}{\alpha} = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$$

mit großer Annäherung ersetzen durch

$$f(\alpha) = 1 - \frac{1}{\alpha} \dots$$

Der Fehler ist von der Größenordnung $e^{-2\alpha}$, also auch gegen $\frac{1}{\alpha}$ vollkommen zu vernachlässigen.

Wir können nun aus (13) π direkt als Funktion von τ berechnen. Wir erhalten dazu die quadratische Gleichung

$$\pi = 1 - \frac{\tau}{3\pi},$$

deren Lösung

$$\pi(\tau) = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\tau}{3}} \right).$$

¹ Siehe 2. Zusatz bei der Korrektur, p. 36.

² Die (π, τ) -Kurve, die (13) entspricht, findet sich z. B. bei Weiß, Journ. de Phys. (4), 6, p. 665.

Nach Potenzen von τ entwickelt:

$$\pi(\tau) = 1 - \frac{1}{3}\tau - \frac{1}{9}\tau^2 - \frac{2}{27}\tau^3 \dots \quad (26)$$

Nun ist bei einer Änderung der Temperatur von τ auf τ'

$$\Delta\pi = (\tau' - \tau) \frac{d\pi}{d\tau} + \frac{(\tau' - \tau)^2}{2} \frac{d^2\pi}{d\tau^2} + \dots$$

Nach (26) ist, unter Vernachlässigung von τ^2 gegen 1, also bis auf einige Prozent:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = -\frac{1}{3} \left(1 + \frac{2}{3}\tau\right) \quad \frac{d^2\pi}{d\tau^2} = -\frac{2}{9}(1 + 2\tau).$$

Gehen wir nach (12) wieder auf gewöhnliche Einheiten zurück, so gibt das

$$\begin{aligned} \Delta P_s = & -(T' - T) \frac{P_0}{3(1 - \mu b) T_k} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{T}{T_k}\right) - \\ & -(T' - T)^2 \frac{P_0}{9(1 - \mu b) T_k^2} \left(1 + 2 \frac{T}{T_k}\right) \dots \end{aligned} \quad (27)$$

Nun ist nach dem im § 8 Mitgeteilten $\frac{P_0}{1 - \mu b}$ von der Größenordnung 10^4 . T_k , die Schmelztemperatur, dürfte, wie gesagt, so um 2000° absolut betragen.

Der Koeffizient von $T' - T$ wird demnach von der Größenordnung der Einheit, der Koeffizient der zweiten Potenz von der Ordnung 10^{-3} bis 10^{-4} , in gewöhnlichen elektrostatischen CGS $\times^\circ \text{C.}^{-1}$, beziehungsweise $\times^\circ \text{C.}^{-2}$.

Riecke stellt seine Messungen des pyroelektrischen Momentes brasilianischer Turmaline durch den folgenden Ausdruck dar:

$$1.13 t + 0.0052 t^2. \quad (28)^1$$

Die Anfangstemperatur war 18°C. und t bedeutet die Temperaturdifferenz in Celsiusgraden.

¹ Winkelmann, Handbuch, IV², p. 774 (2. Auflage).

Das ist nun allerdings die gesamte pyroelektrische Erregung, während (27) nach der Theorie die »wahre« pyroelektrische Erregung darstellt. Aber die Messungen zeigen tatsächlich, daß nach Abzug der »falschen«, d. i. derjenigen, die durch die bloße Dilatation piezoelektrisch entstehen würde, noch eine »wahre« pyroelektrische Erregung übrig bleibt, die von derselben Größenordnung ist.¹

Wir finden also in der Übereinstimmung der Größenordnung der theoretisch abgeschätzten Koeffizienten in (27) und der experimentell gefundenen in (28) eine neue wertvolle Bestätigung unsere Theorie.

Eine bessere Übereinstimmung ist natürlich bei der Art der Abschätzung nicht zu erwarten. Aber von vornherein, d. h. wenn man unsere Theorie nicht kennt oder leugnet, besteht nicht der mindeste Zusammenhang zwischen den berechneten Zahlen und den pyroelektrischen Koeffizienten und man könnte Diskrepanzen von vielen Zehnerpotenzen erwarten.

Mit Rücksicht auf die früher vorgebrachte Vermutung über die Zusammensetzung des Turmalinkrystals aus drei Elementarkrystallen sei noch bemerkt, daß für den Drilling die rein pyroelektrische Erregung in der Richtung der Hauptachse nicht ΔP_s , sondern $\Delta P_s \cdot \sin \vartheta$ beträgt. Denn, wie erinnerlich, wurde angenommen, daß die Selbstelektrisierungsachsen der Elementarkristalle mit der Hauptachse den Winkel $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ machen.

Ich muß nun noch ein Wort über einen Versuch von Voigt² sagen, das permanente elektrische Moment des Turmalins durch Zerbrechen eines achsenparallelen Stäbchens zu bestimmen. Er maß die Ladungen der Bruchstellen und fand eine negative Ladung von zirka 33 CGS pro Querschnittseinheit an der analogen Bruchstelle (d. i. an dem Ende, das bei Erhitzung positiv elektrisch wird).

Das Resultat ist qualitativ mit unserer Theorie in Einklang, denn nach (27) ist die Momentsänderung beim Erhitzen

¹ Winkelmann, l. c., p. 782. Beim Turmalin ist danach etwa vier Fünftel der gesamten Erregung piezoelektrisch, ein Fünftel rein pyroelektrisch.

² Annalen, 60, 368 (1896).

von entgegengesetzten Vorzeichen wie das permanente Moment P_s . Quantitativ scheint es ihr im ersten Augenblick ins Gesicht zu schlagen, denn die Theorie läßt eine Flächendichte von der Größenordnung 10^4 CGS erwarten.

Aber es liegt auf der Hand und Voigt selbst verhehlt es sich keineswegs, daß eine so enorme Ladung durch das Bruchexperiment nie gefunden werden kann. Denn angenommen selbst, daß unmittelbar nach Trennung der Bruchstücke diese enorme Flächendichte vorhanden wäre, so würde z. B. in dem Augenblick, da die Bruchflächen, sagen wir, um $1/10$ mm getrennt sind, ein Feld von einigen Millionen $\sqrt{V/cm}$ zwischen ihnen bestehen. Die entgegengesetzten Ladungen würden sich also, wenn es noch nicht früher geschah, jetzt durch die Luft sofort ausgleichen. In Wirklichkeit werden jedenfalls beim Zerschlagen die Moleküle der Grenzschicht in ihre geladenen Bestandteile zerrissen und diese bleiben als »Kompensationsladungen« auf den Bruchflächen.

Übrigens scheint mir in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß Rohzuckerkrystalle (welche stark pyroelektrisch sind) beim Zerschlagen aufleuchten.¹

§ 10. Schmelzpunktsänderung durch Druck.

Wir haben zur Erklärung der Piezoelektrizität angenommen, daß durch Deformation die Konstanten der Gleichungen (9), welche das innere Feld mit der Elektrisierung verbinden, geändert werden und daß an Stelle der Gleichungen (9) dann die allgemeineren Gleichungen (16) mit dem Ansatz (17) treten.

Diese Annahme hat, wie wir gleich sehen werden, zur Folge, daß die kritische Temperatur des deformierten Krystalls eine andere ist als die des nicht deformierten. Wir wollen diese Änderung der kritischen Temperatur mit der experimentell festgestellten Änderung des Schmelzpunktes durch Druck vergleichen.

Wir behandeln nur den Fall des Elementarkrystalls. Der kompliziertere Fall des Drillings lehrt nichts Neues, solange wir keine speziellen Zahlwerte einsetzen können.

¹ Voigt, Lehrbuch der Krystallphysik, p. 253.

Wir setzen einen Elementarkrystall unter allseitig gleichen Druck und nehmen an, daß hierdurch eine Deformation an ihm erzeugt wird, bei der nur x_x, y_y, z_z von Null verschieden, $y_z = z_x = x_y = 0$ sind.¹ Dann verschwinden nach (17) in (16) die Größen λ mit zwei verschiedenen Indices und wir haben einfach

$$\mathcal{G}'_x = \frac{\mu}{3} (1 + \lambda_{11}) \mathfrak{P}_x$$

$$\mathcal{G}'_y = \frac{\mu}{3} (\lambda + \lambda_{22}) \mathfrak{P}_y$$

$$\mathcal{G}'_z = \frac{\mu}{3} (\lambda' + \lambda_{33}) \mathfrak{P}_z.$$

Diese Gleichungen haben dieselbe Form wie (9), nur sind an Stelle von $\mu, \lambda \mu, \lambda' \mu$ die Größen $\mu(1 + \lambda_{11}), (\lambda + \lambda_{22})\mu, (\lambda' + \lambda_{33})\mu$ getreten. Auch in den übrigen Gleichungen, die zur Bestimmung der Spontanelektrisierung dienen, ändert sich formal nichts, nur treten wegen der Dichtenänderung an Stelle von P_0 und b die Größen

$$P'_0 = P_0 (1 - x_x - y_y - z_z)$$

$$b' = b (1 - x_x - y_y - z_z).$$

Die Temperatur des Verlustes der Spontanelektrisierung, die früher durch (8) gegeben war zu

$$T_k = \frac{P_0 m \mu}{9k(1 - \mu b)},$$

wird jetzt gegeben sein zu

$$T'_k = \frac{P'_0 m \mu (1 + \lambda_{11})}{9k [1 - b' \mu (1 + \lambda_{11})]}$$

$$= T_k \left[1 + (\lambda_{11} - x_x - y_y - z_z) \frac{1}{1 - \mu b} \right].$$

¹ Dies gilt vielleicht nicht für den Elementarkrystall im Drillingsverband des Turmalins. Man hätte dann im folgenden noch eine Drehung des Koordinatensystems vorzunehmen, würde aber für diese Mühe bei den derzeit verfügbaren experimentellen Daten durch kein prinzipiell neues Resultat belohnt werden.

Nach (17) ist

$$\lambda_{11} = a_{11}x_x + a_{12}y_y + a_{31}z_z.$$

Wir finden demnach für die Schmelzpunktserhöhung

$$\Delta T_k = T'_k - T_k = T_k \left(\frac{a_{11} - 1}{1 - \mu b} x_x + \frac{a_{12} - 1}{1 - \mu b} y_y + \frac{a_{31} - 1}{1 - \mu b} z_z \right). \quad (29)$$

Die Schmelzpunktsänderung in Bruchteilen der Schmelztemperatur muß also etwa von derselben Größenordnung sein wie die Volumänderung, die derselbe Druck an der festen Phase hervorbringt.

Die Kompressibilität der festen Körper ist durchgehends von der Größenordnung 10^{-6} , bezogen auf Atmosphären,¹ d. h. der Druck einer Atmosphäre verringert das Volumen um einen Bruchteil von der Größenordnung ein Millionstel. Um einen vergleichbaren Bruchteil muß der Druck einer Atmosphäre die Schmelztemperatur verändern.

Nun wissen wir z. B., daß die Schmelztemperatur des Eises pro Atmosphäre um 0.0075°C . abnimmt,² d. i. in Bruchteilen der Schmelztemperatur

$$\frac{0.0075}{273} = 27 \cdot 10^{-6}.$$

Die Übereinstimmung ist zu mäßig, als daß wir uns damit zufrieden geben könnten. Denn die dimensionslosen Konstanten a_{11} , a_{12} etc. des Ansatzes (17), die auch in (29) auftreten, dürften nach Analogie mit dem Punktgitter kaum so große Werte haben.

Ich konnte mir deshalb nur denken, daß wahrscheinlich das Produkt μb für Wasser sehr nahe an 1 liegt. Die hohe »Dissoziationskraft« des Wassers im Verhältnis zu anderen Flüssigkeiten könnte nach den Ausführungen des § 5 auf dieselbe Vermutung führen. Ich berechnete mir also nach Debye's Verfahren die Konstanten a und b für Wasser aus

¹ Siehe etwa Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tab., 3. Auflage, p. 48.

² Siehe z. B. Planck, Thermodynamik, 3. Auflage, p. 151.

der Temperaturabhängigkeit seiner Dielektrizitätskonstante.¹ Ich fand

$$a = 3 \cdot 22 \quad b = 0 \cdot 953.$$

μ ergibt sich aus

$$T_k = \frac{\mu a}{1 - \mu b}, \quad \mu = \frac{T_k}{a + b T_k}$$

nur wenig größer als 1, etwa 1.04. Damit wird

$$\mu b = 0 \cdot 992 \quad \frac{1}{1 - \mu b} \approx 1.25.$$

Dadurch findet sich unsere Vermutung bestätigt und die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist nunmehr durchaus befriedigend.

§ 11. Bemerkung bezüglich einer naheliegenden Abänderung der Theorie.

Folgende Abänderung der Theorie wäre sehr naheliegend und die Tatsache der elektrischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten spricht für sie.²

Indem ich Gleichung (4) als Vervollständigung der Debye'schen Gleichung (1) angesehen habe, habe ich stillschweigend angenommen, daß auch eine weitgehende Orientierung der Molekülachsen, wie sie unterhalb der kritischen Temperatur tatsächlich eintritt, die »Polarisierbarkeit« der Polarisationselektronen, d. h. das erste Glied der Gleichung (1) nicht ändert.

Nun ist es aber nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich, daß in einem Molekül mit ausgezeichneter

¹ Landolt-Börnstein, 4. Aufl., p. 765. Ich habe die Zahlen von Heerwagen benutzt (40—80 Wechsel/sec), da die Debye'sche Theorie in dieser Form nur für stationäre Zustände gilt. Beiläufig bemerkt, wäre die Ausdehnung der kinetischen Theorie auf nicht stationäre Zustände, d. h. das Dispersionsgesetz des »Curie-Langevin«-Gliedes der dielektrischen Konstante von außerordentlichem Interesse!

² Siehe die schöne Abhandlung von Langevin, Sur les birefringences électrique et magnétique. Le Radium, 7, 249 (1910, Septemberheft), ferner W. Voigt, Gött. Nachr., p. 577, 1912.

Achse auf die Elektronen verschiedene rücktreibende (quasi-elastische) Kräfte wirken, wenn sie sich in verschiedenen Richtungen aus ihrer Ruhelage entfernen, daß sie in verschiedenen Richtungen »verschieden leicht polarisierbar« sind. Und dann würde der statistische Kalkül statt (4) eine etwas andere Gleichung ergeben, eine Gleichung, die nichtsdestoweniger oberhalb der kritischen Temperatur mit großer Annäherung in Gleichung (1) überginge, weil hier die Orientierung der Molekülachsen äußerst geringfügig und jener Einfluß daher bei elektrischen Versuchen nicht wahrnehmbar ist.¹

Ich habe aber absichtlich diese weitere Komplikation vermieden, obwohl ihr keine wesentlichen mathematischen Schwierigkeiten entgegenstehen. Wir würden durch diese Asymmetrie der Moleküle ein neues unbekanntes Element in unsere Überlegungen eingeführt haben. An den bisherigen Resultaten würde sich, wie ich glaube, weder qualitativ noch in der Größenordnung der Koeffizienten irgendetwas ändern.

Résumé.

Es wird die Debye'sche kinetische Theorie der Dielektrika in möglichst einfacher Weise auf anisotrope Körper ausgedehnt und hierdurch die Möglichkeit geschaffen, den Debye'schen kritischen Punkt mit dem Schmelzpunkt zu identifizieren.

Ich zeige erstens, daß diese Annahme mit dem dielektrischen Verhalten der festen Körper nicht im Widerspruch steht.

Ich zeige weiter, daß aus ihr die Erscheinungen der Pyro- und Piezoelektrizität sowie die Änderung des Schmelzpunktes durch Druck mit Notwendigkeit folgen und daß die Theorie die Größenordnung aller dieser Phänomene ohne irgendwelche spezielle Annahmen in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen läßt.

1. Zusatz bei der Korrektur: Ich möchte noch auf einige neuere Arbeiten hinweisen, in welchen für die Molekularkräfte,

¹ Wohl aber bei den feinen optischen Untersuchungsmethoden. Nach Langevin beruht eben hierauf die elektrische Doppelbrechung der Flüssigkeiten. Siehe die eben zitierten Arbeiten.

insbesondere in der kinetischen Gastheorie, die Kräfte elektrischer Dipole von konstantem Moment eingeführt werden:

Reinganum, Phys. Zeitschr. 2, p. 241 (1900).

— Ann. 10, p. 334 (1903).

— Ann. 38, p. 649 (1912).

Van der Waals jr., Koninkl. Ak. van Wetensch. Amst. 11, p. 132 (1908); 14, p. 1111 (1912).

W. H. Keesom, Koninkl. Ak. van Wetensch. Amst. 15, p. 256 (1912).

W. Sutherland, Phil. Mag. (6), 4, p. 625 (1902).

— Phil. Mag. (6), 7, p. 417 (1904).

— Phil. Mag. (6), 17, p. 657 (1909).

2. Zusatz bei der Korrektur: Nach den neuen Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer (4. Aufl., p. 716, 1912) liegt der Schmelzpunkt des Turmalins zwischen 1300 und 1400° abs. Die Größenordnung der auf p. 29 berechneten Koeffizienten ändert sich dadurch nicht wesentlich.

3. Zusatz bei der Korrektur: Zu § 6 und 7 sei bemerkt, daß meine Darstellung der Piezoelektrizität manche Berührungspunkte mit der von E. Riecke (Phys. Zeitschr. 13, p. 409 [1912]) aufweist.