

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen

Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1936. Heft I

Januar-April-Sitzung

München 1936

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

in Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung



Widerstand, spontane Magnetisierung und Curiepunkt von Nickel.

W. Gerlach, H. Bittel und S. Velayos.

Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Januar 1936.

Vorbemerkungen.

Die Tatsache, daß die ferromagnetischen Metalle auch ohne eine äußere Magnetisierung eine hohe innere „spontane“ Magnetisierung in einem bestimmten Temperaturbereich besitzen, macht sich in vielen ihrer physikalischen Eigenschaften bemerkbar; näher untersucht sind bisher die spezifische Wärme, der elektrische Widerstand, das Emissionsvermögen für lange Wellen und der thermische Ausdehnungskoeffizient.

Ein quantitativer Zusammenhang mit der spontanen Magnetisierung ist bisher nur für die Anomalie des Widerstandes und des Emissionsvermögens gefunden worden, nämlich eine einfache Beziehung zur Energie der spontanen Magnetisierung. Die ferromagnetische Anomalie der spezifischen Wärme mit der Temperaturänderung der Energie der spontanen Magnetisierung zu verbinden, wurde besonders eingehend von E. Lapp versucht. Doch ist zur Bestätigung der thermodynamisch (nach P. Weiß) zu erwartenden Beziehung eine temperaturabhängige Zusatzgröße in der spezifischen Wärme anzunehmen, deren physikalische Deutung vorerst ganz unklar ist; diese von Lapp als „terme inconnu“ bezeichnete Größe hat die bemerkenswerte Eigenschaft, daß sie, bei niedriger Temperatur langsam wachsend, im Gebiet des schnellen Abnehmens der spontanen magnetischen Energie (also im Curiepunktsbereich) schnell anwächst und nach Aufhören der spontanen Magnetisierung den Betrag von etwa einem Freiheitsgrad erlangt; d. h. die Atomwärme von Nickel ist nach diesen Messungen oberhalb des Curiepunkts um 1 cal größer als die der normalen Metalle, während sie bei 20° C den normalen Wert hat.

Für die magnetischen Größen benutzen wir folgende Definitionen, die auf den heute am besten begründeten Anschauungen über den Ferromagnetismus beruhen. Als Elementarmomente bezeichnen wir die magnetischen Momente der Einzelkristallite eines ferromagnetischen Körpers; sie sind in Abwesenheit eines äußeren Feldes in einem mechanisch isotopen feinkristallisierten Ferromagnetikum so willkürlich verteilt, daß in kleiner Entfernung vom Körper eine magnetische Wirkung nicht mehr beobachtbar ist. Durch die ferromagnetische (oder äußere) Magnetisierung mit Hilfe eines äußeren Feldes werden sie in dessen Feldrichtung eingerichtet, teils durch Umklapp- (oder Inversions-) Prozesse, teils durch kontinuierliche Drehung. Die ferromagnetische Sättigung ist bei völliger Parallelstellung aller Elementarmomente erreicht, sie liefert also die Größe der Elementarmomente oder die spontane Magnetisierung. Ihr Maß ist σ_0 (magnetisches Moment pro Gramm) oder J_0 (magnetisches Moment pro ccm), ihre Dimension gleich der der Feldstärke, also Gauß oder (neuerdings bevorzugt) Oersted. Die spontane Magnetisierung σ_0 ist eine Funktion der Temperatur, sie nimmt besonders schnell bei der als „Curiepunkt“ bezeichneten Temperatur ab, wird aber hier nicht Null, wie früher angenommen wurde; ihren höchsten Wert σ_{00} hat sie beim absoluten Nullpunkt. Auf Grund allgemeiner Betrachtungen ist anzunehmen (Langevin-Weiß), daß die spontane Magnetisierung σ_{0T} bei einer oberhalb 0° abs. liegenden Temperatur durch genügend starke äußere Magnetisierung bis zum Werte σ_{00} gesteigert werden kann. Diese Vergrößerung der spontanen Magnetisierung ist also als eine Vergrößerung des Elementarmoments anzusehen und wird deshalb als wahre Magnetisierung bezeichnet. Die wahre Magnetisierung durch die gleiche äußere Feldstärke nimmt mit zunehmender Temperatur zu bis zu Temperaturen oberhalb der Curietemperatur und fällt schließlich im rein paramagnetischen Gebiet mit der Temperatur wieder ab. Diese wahre Magnetisierung ist also bei der oben angeführten Bestimmung der spontanen Magnetisierung aus der Sättigung zu berücksichtigen. Es besteht kein Zweifel, daß diese Korrektur bis zu etwa 320° C mit genügender Annäherung ausführbar ist; oberhalb 320° C werden aber die Magnetisierungskurven ($\sigma = f(H)$) so stark ge-

krümmt, daß eine magnetische Bestimmung von σ_0 in diesem Temperaturgebiet nicht mehr möglich ist.

Die spontane Magnetisierung beruht auf der Existenz eines inneren Feldes (oder magnetmolekularen Feldes) H_i , das nach der Hypothese von Weiß gleich $n \cdot \sigma_0$ gesetzt wird, wobei n , die Konstante des inneren Feldes, von Weiß als unabhängig von T und σ angenommen wird; jedoch zeigen die Experimente eine Abhängigkeit der Größe n von der Temperatur, besonders im Bereich der verschwindenden spontanen Magnetisierung. Das innere Feld nimmt mit wachsender Temperatur nach dieser Hypothese so wie σ_0 ab ($H_{iT} = n \cdot \sigma_{0T}$). Die innere magnetische Energie $H_i \cdot \sigma_0 = n \cdot \sigma_0^2$ verschwindet mit dem Verschwinden der ferromagnetischen Eigenschaften, weil σ_0 gleich Null wird, während n nach Weiß konstant bleibt, nach Potter sogar im paramagnetischen Gebiet doppelt so groß ist als im ferromagnetischen. Die eingangs genannten ferromagnetischen Anomalien beruhen auf der Änderung des Energieglieds $n \cdot \sigma_0^2$ mit der Temperatur.

Die vorliegende Abhandlung diskutiert zahlreiche Messungen der letzten Jahre bez. der Sicherheit der früher gefundenen Beziehung von spontaner Magnetisierung und Anomalie des elektrischen Widerstandes. Im Teil I wird gezeigt, daß die Widerstands-Temperatur-Kurven von Nickelsorten sehr verschiedener Reinheit sich gemäß der Matthiessenschen Regel nahezu auf die (r, T) -Kurve des reinsten Nickels reduzieren lassen. Teil II prüft an neuen Präzisionsmessungen des Widerstandes von reinem und unreinem Nickel zwischen -200° und $+600^\circ$ C, die H. Bittel und S. Velayos ausführten, die Sicherheit dieses Ergebnisses; er enthält bemerkenswerte Ergebnisse über die Reduktionsgröße unterhalb und oberhalb des Curiebereichs und außerdem die bisher nicht bekannten r -Werte für 500° und 600° C für reinstes Nickel. Teil III zeigt die Allgemeingültigkeit des quantitativen Zusammenhangs zwischen Widerstands-anomalie und Quadrat der spontanen Magnetisierung sowie die Unabhängigkeit der Proportionalitätskonstante b von der Reinheit des Nickels. Teil IV diskutiert eine von Borelius stammende Deutung der Widerstands-anomalie und zeigt, daß der von Borelius eingeführte „reduzierte Widerstand“ den experi-

mentellen Feststellungen widerspricht. In Teil V wird die Anomalie des Widerstandes im Bereich des Verlustes der spontanen Magnetisierung behandelt mit dem Ergebnis, daß noch weit oberhalb der bisher als Curiepunkt bezeichneten Temperatur eine innere spontane Magnetisierung nachgewiesen wird. In Teil VI sind alle die experimentellen Tatsachen zusammengefaßt, welche beweisen, daß Nickel seine spontane Magnetisierung und damit auch die Möglichkeit ferromagnetischer Magnetisierung erst weit oberhalb des früher angenommenen Curiepunktes allmählich verliert.

I. Die Widerstands-Temperatur-Kurve verschiedener Nickelsorten.

Sämtliche im Laufe der Jahre im Münchener Institut gemessenen Widerstandskurven zeigen qualitativ die gleiche Form: starker, stetig zunehmender Anstieg von R mit der Temperatur, dann einen Wendepunkt in der Nähe des magnetisch bestimmten Curiepunktes und dann ein asymptotisches Einlaufen in ein mit großer Annäherung lineares Stück, das bei 370 bis 400° C beginnt — verschieden bei verschiedenen Drahtsorten — und bis 450 bis 500° C verfolgt wurde. Der wahre Temperaturkoeffizient $\frac{\Delta R_t}{R_0 \Delta t}$ ($R_0 = R$ bei 0° C) hat also in der Gegend des Curiepunktes ein Maximum und fällt dann im Bereich von rund 50° C auf einen nahezu konstanten Wert ab. Die Absolutwerte des wahren Temperaturkoeffizienten schwanken stark von Draht zu Draht.

Als reinstes Nickel wird allgemein das angesehen, welches L. Holborn untersucht hat; wir fanden, daß das von der Vakuumschmelze Hanau erhaltene Carbonylnickel¹ nahezu dieselben Temperaturkoeffizienten hat wie Holborns Nickel; wie üblich kennzeichnen wir im folgenden den Temperaturverlauf des Widerstandes nicht durch den Temperaturkoeffizienten, sondern durch die r -Werte $\left(r_t = \frac{R_t - R_c}{R_c - R_0}\right)$.

¹ Spektrale Analyse vgl. Ni II und Ni III in Tabelle III.

Diese r -Werte für 7 verschiedene Nickelsorten sind (unter Angabe der Bezeichnung der Sorte und des Beobachters) in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I
Die r -Werte der verschiedenen Nickelsorten

Temp. °C	Werte nach Holborn (III B)	Carbonyl-Ni R_0 $=7,5 \cdot 10^{-3}$	Mond-Ni (2 Proben)		Nickel + 0,6 % Mn	
			$R_0=0,87$	$R_0 \text{ red}$ $=0,845$	$R_0=0,555$	$R_0 \text{ red}$ $=0,345$
—192	0.104					
—185					0.525	0.230
0	1	1	1	1	1	1
100	1.675	1.675	1.645	1.675	1.423	1.675
200	2.54	2.53	2.47	2.51	1.98	2.55
300	3.67	3.67	3.54	3.62	2.71	3.72
400	4.93	4.93	4.80	4.90	3.35	4.79
		Messung Scharff 1934	Messung Englert 1931		Messung Bohlen 1932	

Temp. °C	Elektrolyt-Nickel		Reinnickel		Nickel + 1% Mn	
	$R_0=0,52$	$R_0 \text{ red}$ $=0,50$	$R_0=0,240$	$R_0 \text{ red}$ $=0,200$	$R_0=0,204$	$R_0 \text{ red}$ $=0,160$
—185	0,096	0.04				
0	1	1	1	1	1	1
100	1.652	1.675	1.565	1.675	1.53	1.675
200	2.46	2.51	2.21	2.45	2.16	2.48
300	3.46	3.56	3.04	3.45	2.99	3.54
400	4.77	4.91	3.88	4.45	3.85	4.63
		Messung Bohlen 1932	Messung Gerlach 1929		Messung Schneider- han 1930	

Temp. °C	Elektrolyt-Nickel vakuumgeschmolzen		Chevenard (C. R. 182 1926, S. 1388)	
	$R_0=0,18$	$R_0 \text{ red}$ $=0,11$	$R_0=32$	$R_0 \text{ red}$ $=25$
—192			0.25	0.04
—185				
0	1	1	1	1
100	1.42	1.675	1.53	1.68
200	1.96	2.57	2.19	2.52
300	2.65	3.70	3.02	3.58
400	3.32	4.72	3.96	4.79
		Messung Englert und Scharff 1932		

Die gemessenen r -Werte stehen jeweils in der ersten Vertikalzahlenreihe jeder Spalte. Obwohl diese Werte nur für Carbonylnickel mit Holborns Zahlen übereinstimmen, im übrigen aber zum Teil sehr stark von ihnen abweichen, führt eine einfache Parallelverschiebung der (R, T) -Kurven mit sehr großer Annäherung für die 7 Nickelsorten zu den Holbornschen r -Werten. Die beobachteten R -Werte setzen sich also aus den Werten für reinstes Nickel und einem von Probe zu Probe veränderlichen, aber für ein und dieselbe Probe temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand Z zusammen: m. a. W. es gilt die Matthiessensche Additionsregel:¹

$$R_{\text{red}} = R - Z \text{ insbesondere } R_0 \text{red} = R_0 - Z$$

Am Kopf jeder Spalte steht der bei 0°C gemessene $R_0 \Omega$ und der durch Parallelverschiebung sich ergebende Widerstand $R_0 \text{red}$. Die nach Subtraktion des Zusatzwiderstandes $Z = (R_0 - R_0 \text{red})$ aus den Messungen folgenden reduzierten r -Werte sind kursiv gedruckt. Größere Schwankungen sind nur bei einigen der r_{400} -Werte vorhanden,² die möglicherweise mit der Lage des Curiepunktes und der Größe der oberhalb desselben noch vorhandenen spontanen Magnetisierung zusammenhängen (s. unter IV). Im übrigen gilt mit großer Annäherung die Matthiessensche Regel, selbst wenn der Zusatzwiderstand 40% des Widerstandes bei 0°C beträgt.

In der Tab. I sind noch die Messungen von Chevenard angeführt, die ebenfalls mit guter Annäherung nach Subtraktion eines temperaturunabhängigen Zusatzwiderstandes zu Holborns r -Werten führen.

Oberhalb 400° ist die Neigung der ρ, T -Kurve (ρ = spez. Widerstand) für die verschiedenen Nickelsorten sehr nahe die-

¹ A. Matthiessen und C. Vogt, Pogg. Ann. 122, 19 (1864).

² Die stärkste Abweichung zeigt die Messung am „Reinnickel“ von 1929. Dieses Ni enthält sehr viel Cu, der Curiepunkt lag unter 330°C . Zu beachten ist auch, daß in der ersten Messung die absolute Temperaturmessung noch sehr unsicher war.

selbe. Rechnet man dagegen den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen 400 und 440° C aus,

$$\bar{\gamma} = \frac{R_{440} - R_{400}}{R_{420} \cdot 40},$$

so schwanken die Werte von Draht zu Draht beträchtlich. Nimmt man aber eine Parallelverschiebung der Kurve um den gleichen Betrag Z vor, wie er sich zur Reduzierung der r -Werte unterhalb des Curiepunktes auf die Holbornschen Werte als nötig erwies, so erhält man auch hier nahezu übereinstimmende Werte für

$$\bar{\gamma}' = \frac{R_{440} - R_{400}}{(R_{420} - Z) \cdot 40}$$

Zum Vergleich ist in der folgenden Tabelle auch der Wert für andere Metalle eingetragen (Au, Pt, Pd); die Werte von Pt und Pd sind durchaus vergleichbar den Werten für Nickel. Oberhalb des Curiepunktes ist also die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Nickel dieselbe wie die der im periodischen System ähnlich liegenden Metalle Pd und Pt.

Tabelle II.

Metall	Carbonyl-Ni	Mond-Ni	Ni + 0,6 % Mn	Reinnickel	Ni + 1 % Mn
$\bar{\gamma}$	0,0013	0,00128	0,00094	0,0011	0,0011
$\bar{\gamma}'$	0,0013	0,0013	0,0011	0,0011	0,0012

Metall	Elektrolyt-Ni	Chevenard	Gold	Platin	Palladium
$\bar{\gamma}$	0,00107	0,0010			
$\bar{\gamma}'$	0,00121	0,0011	0,0016	0,0013 ₇	0,0011 ₄

Daß der Matthiessensche Zusatzwiderstand unterhalb und oberhalb des Curiepunktes für alle Nickelsorten der gleiche ist, zeigt, daß die durch den Ferromagnetismus bedingte Widerstands-anomalie ganz unabhängig von der Größe des Zusatzwiderstandes ist. Dies folgt noch schärfer aus Abschnitt III.

II. Präzisionsmessungen des Widerstands von reinem und unreinem Nickel zwischen -200° und $+600^{\circ}$ C.

Die in Abschnitt I aus Messungen verschiedener Nickelsorten aufgezeigte angenäherte Gültigkeit der Matthiessenschen Regel unter- und oberhalb des Curiepunkts (C.P.) ließ es als wünschenswert erscheinen, durch Präzisionsmessungen die Genauigkeit, mit welcher diese Regel erfüllt ist, zu bestimmen. Hierfür ist gleich großer Wert auf die Widerstandsbestimmung wie auf die Temperaturmessung zu legen.

Die Widerstandsmessungen wurden an drei Nickelsorten ausgeführt: das unreine Nickel I ($r_{100} = 1,48$),¹ das einen Bearbeitungszusatz von Mangan enthält, und zwei Proben von Carbylnickel: Ni II und Ni III ($r_{100} = 1,67$). Die Spektralanalyse der drei Proben ergab die in der folgenden Tabelle III zusammengestellten Verunreinigungen.²

Tabelle III.

	Mn	Pb	Ag	Cu	Co	Fe in %
Ni I	~0.1	Spur	Spur	~0,1	»0,002	»0,01
Ni II	Spur	Spur	Spur	Spur	o	~0,01
Ni III	o	Spur	Spur	Spur	o	~0,01

Ni III ist im ganzen etwas reiner als Ni II.

Versuchsanordnung.

Da wir lediglich die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ohne Absolutbestimmung des spezifischen Widerstands durchzuführen hatten, konnten wir auf ein Materialstück mit genau definierten geometrischen Abmessungen verzichten. Wir bestimmten den Widerstand an verhältnismäßig langen (60 bis 80 cm) Drähten mit geringen Durchmessern (0,4 mm bei Ni I

¹ Da die Größe $r_{100} = R_{100}^{\circ}\text{C.} : R_0^{\circ}\text{C}$ sehr stark von dem Grad der Verunreinigung eines Metalls abhängt, wird r_{100} häufig zur zahlenmäßigen Festlegung des Reinheitsgrades verwendet.

² Zugrunde gelegt ist eine sehr genau analysierte Ni-Probe der Mond-Ni-Comp., die wir Herrn Kapitza verdanken.

und Ni II, 0,2 mm bei Ni III). Man gewinnt dadurch den Vorteil eines verhältnismäßig großen und damit genau meßbaren Widerstands ($\sim 1 \Omega$). Die Widerstandsmessung geschieht mittels Strom- und Spannungsmessung durch Kompensation. Der vom Akkumulator Ak_1 (vgl. Fig. 1 B) gelieferte Strom fließt durch einen Stöpselrheostaten (W), einen Präzisionsnormalwiderstand (1 int. Ohm) und durch den zu messenden Nickeldraht. Zur Messung der Stromstärke wird die Spannung V_0 am Normalwiderstand mittels eines Diesselhorstschen Kompensationsapparates (K_1) mit der Spannung eines Westonschen Normalelements verglichen. Der Zusatzkasten zum Kompensationsapparat berücksichtigt die von 1 Volt abweichende Spannung des Normalelements, so daß die bei Strom 0 im Galvanometer (G) vorhandene Einstellung des Kompensationsapparates nicht Vielfache der Normalelementspannung, sondern direkt dekadische Vielfache von 1 Volt, so z. B. Millivolt anzeigt. Die Spannung V_j am Normalohm kann also unmittelbar in Millivolt festgestellt werden. Die Stromstärke I im Hauptstromkreis in Milliampere ist dann zahlenmäßig ebensogroß.

Die Spannung V am Nickeldraht wird mittels zweier Potentialdrähte aus Cu (bei Ni I und Ni II) bzw. Ag (Ni III), die nahe den Enden hart angelötet sind, gemessen. Auch hier kann die Spannung am Kompensationsapparat (K_2) unmittelbar in Millivolt abgelesen werden. Der Widerstand des Nickeldrahtes ergibt sich dann als Quotient aus Spannung und Strom. Bevor diese Division durchgeführt werden kann, müssen aber an den Größen V und V_j d. h. I Korrekturen angebracht werden. Etwaige thermoelektrische Spannungen, die an den Lötstellen auftreten, überlagern sich nämlich den durch den Strom bedingten „Ohmschen“ Spannungen. Diese Thermokräfte lassen sich leicht ermitteln, indem man die beiden Spannungen am Normalohm und am Nickeldraht mißt, während kein Strom fließt. Diese Spannung betrug am Normalohm weniger als 0,005% der Größe V_j und lag damit innerhalb der Fehlergrenze; außerdem ergab sie sich stets gleich groß, da die Kontaktstellen des Normalwiderstands stets Zimmertemperatur hatten.

Am Nickeldraht betrug diese Thermokraft zwischen 0 und 1% der Größe V und mußte von dieser abgezogen werden, um

die wahre „Ohmsche“ Spannung am Nickeldraht zu erhalten. Diese Potentialdifferenz bei ausgeschaltetem Strom wurde bei jedem Meßpunkt festgestellt und die Größe V entsprechend korrigiert. Die Korrekturgröße ist eine eindeutige Funktion der Temperatur des Nickeldrahtes. Sie ergab sich als sehr scharfes Kriterium für die Homogenität und die zeitliche Konstanz der Temperatur in der Apparatur.¹ Beim Vorhandensein eines Temperaturgradienten wies die Korrekturspannung einen von dem zur betreffenden Temperatur gehörenden Normalwert stark abweichenden Wert auf. Bei zeitlichem Temperaturgang zeigt die Korrekturgröße einen starken Gang. Ein Meßpunkt wurde daher nur als brauchbar angesehen, wenn die Korrektur ihren Normalwert aufwies und sich zwischen den vor und nach jeder Messung (Dauer ungefähr 5 Minuten) ermittelten Werten kein merklicher Unterschied ergab. Die jeweils dreimal gemessene Temperatur durfte sich während dieser Zeit um höchstens $0,05^{\circ}\text{C}$ verändern.

Durch Veränderung des Rheostaten (W) wurde festgestellt, ob der gemessene Widerstand des Nickeldrahtes infolge Erwärmung von der Stromstärke abhängt. Bei den Drähten mit $0,4\text{ mm } \varnothing$ (Ni I und Ni II) erwies sich eine Stromstärke von 9 mA , bei Ni III mit $0,2\text{ mm } \varnothing$ von $0,9\text{ mA}$ als vollkommen unbedenklich in dieser Beziehung. Eine Veränderung des Stromes auf die Hälfte der Intensität veränderte den Widerstand um weniger als $0,01\%$.

Auch mußte festgestellt werden, ob die Korrekturgröße der Spannungsdifferenz am Nickeldraht unmittelbar nach Abschalten des Stromes den Normalwert aufweist. Durch Joulesche und Peltiersche Wärme könnten nämlich zusätzliche Thermokräfte entstehen. Dies war bei Ni I und Ni II nicht der Fall. Bei Ni III trat ein derartiger Effekt auf, der jedoch berücksichtigt werden konnte, da er nach Ausschalten des Stromes langsam abnahm.

¹ Diese vorteilhafte Kontrolle erreicht man durch die (s. o.) Verwendung von Cu-Potentialdrähten am Ni-Draht, weil hierdurch ein Differential-Thermoelement gebildet wird.

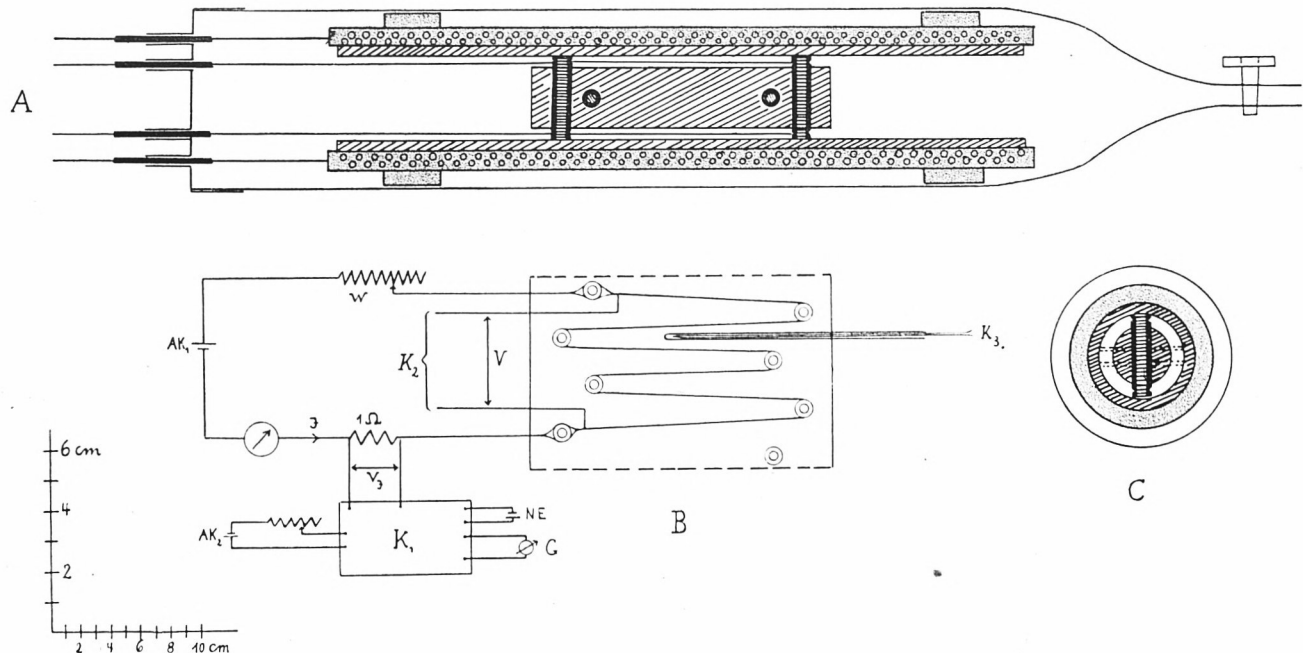


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Widerstandsmessung. *A*: Längsschnitt; *C*: Querschnitt; *B*: Abwicklung des Eisenzylinders und Schaltung; *Ak*: Akkumulator; *NE*: Normalelement; *K*: Kompensationsapparat; *W*: Stöpselrheostat; *V*: Spannung am Ni-Draht; *V₃*: Spannung am Normalohm.

(Die Querdimensionen sind doppelt so groß dargestellt wie die Längsdimensionen.)

Anordnung von Ni I und Ni II.

Der Nickeldraht ist in einem Ofen untergebracht, der die ganze Anordnung aufnimmt. Auf einem dickwandigen Stahlrohr ist die bifilare Heizwicklung aus Chromnickelband mittels Asbest gegen das Rohr isoliert und nach außen wärmegeschützt aufgebracht. Für eine Temperatur von 600°C ist eine Leistung von ~ 250 Watt erforderlich. Im Innern dieses Ofens befindet sich koaxial angeordnet (vgl. Fig. 1 A u. C) ein massiver Eisenzylinder, so daß zwischen diesem und der Innenwand des Ofens ein ringförmiger Zwischenraum von 3 bis 4 mm vorhanden ist. In diesem von Massen großer Wärmekapazität umgebenen Raum von 20 cm Länge befindet sich der Nickeldraht achsparallel mehrmals hin- und herlaufend. Der Eisenzylinder ist nahe jedem Ende je zweimal senkrecht zueinander und senkrecht zur Achse der ganzen Anordnung durchbohrt. Die Bohrungen der beiden Enden sind um 45° gegeneinander versetzt. Fig. 1 B gibt eine Abwicklung der Oberfläche des Eisenzylinders. In den Bohrungen stecken überstehende Porzellanröhrchen, die den Zylinder im Ofen halten. Das Innere der Porzellanröhrchen ist zwecks besseren Wärmekontakts mit Eisen ausgefüllt. Zur Befestigung des Nickeldrahts sind in das Porzellan Rillen eingeschliffen. Die Anordnung des Drahtes ist aus Fig. 1 B zu ersehen. Das Ende ist an einem doppelten Kupferdraht, der am Isolator verdreht ist, hart angelötet. Die langen, geraden Teile des Nickeldrahtes sind in dünnen Chamotteröhrchen geführt, um ein Berühren mit dem Ofen oder Zylinder zu vermeiden.

Für Messungen bei Temperaturen über dem Eispunkt befindet sich diese ganze Anordnung in einem Glasrohr. Dieses wird zur Vermeidung von Oxydation und Wärmeaustausch mittels einer rotierenden Quecksilberpumpe auf ungefähr 0,01 mm Hg Druck ausgepumpt. Zur Messung bei tiefen Temperaturen

¹ Das „Aufspannen“ des Drahtes auf die Anordnung hat natürlich möglichst ohne mechanische Beanspruchung zu erfolgen. Eine solche würde nämlich den Widerstand, aber nicht die Lage des Curiepunktes verändern. Auch sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Fe und Ni so, daß bei Temperaturerhöhung keine mechanische Spannung am Ni-Draht auftritt. Nach dem Befestigen des Drahtes wird dieser durch Stromdurchgang einige Stunden im Hochvakuum gegläht.

wird der Eisenzylinder mit dem aufgespannten Draht¹ in ein senkrecht stehendes, unten verschlossenes Stahlrohr eingebracht. Dieses Rohr hat dasselbe Kaliber wie der Ofen und ist nach oben zum Wärmeschutz durch ein Hartgummirohr verlängert. Zur Vermeidung von Konvektion ist über dem Eisenzylinder ein Deckel mit kleinen Öffnungen für die Drähte angebracht. Die ganze Anordnung wurde in verschiedene Kältebäder in ein Dewargefäß eingebracht.

Temperaturmessung.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements Kupfer-Konstantan bzw. Silber-Konstantan gemessen. Zur Bestimmung der Thermokraft diente ein weiterer Kompensationsapparat (K_3). Abweichend von den früheren Messungen wurde das Thermoelement nicht an den Ni-Draht angelötet, da hierbei Änderungen der Thermokraft gegenüber der Eichung eintreten könnten. Das gealterte Thermoelement wurde in ein am Ende verschlossenes, dünnes Glasrohr eingebracht und blieb in diesem bei Messung und Eichung. Das Ende dieses Rohres befand sich in dem Raum zwischen Ofen und Eisenzylinder, so daß die Lötstelle zwischen dem Ni-Draht ungefähr in der Mitte zwischen den Enden des Eisenzylinders lag. Durch Verschieben des Thermoelements konnte der Temperaturgradient im Ofen untersucht werden. Bei 480° C ohne Ni-Draht in der Apparatur zeigte sich ein deutliches Temperaturmaximum in der Mitte des Eisenzylinders, das nach den Enden zu abfiel. Der Unterschied zwischen der Mitte und der Stelle der Porzellanröhrchen, also die größte Temperaturdifferenz auf die Erstreckung des Ni-Drahtes, betrug 1,5° C. Dieser Wert nimmt mit abnehmender Ofentemperatur natürlich rasch ab. Bei eingebautem Ni-Draht ist diese Temperaturdifferenz sicher geringer. Noch viel kleiner ist sie aber im Draht selbst, in dem wegen der sehr schlecht leitenden nächsten Umgebung ein guter Temperatúrausgleich durch metallische Leitung stattfindet.

Die Eichung der Thermoelemente erfolgte durch Messen der Thermokraft bei Fixpunkten gegen die stets in schmelzendem Eis befindlichen Gegenlötstellen. Zwischen den Fixpunkten wird

graphisch und numerisch interpoliert bzw. eine Gleichung dritten Grades für einen großen Bereich aufgestellt. Als Fixpunkte dienten: die Siedepunkte von Wasser, Naphthalin, Benzophenon und Schwefel. Die Eichsubstanzen wurden in einem senkrechten elektrischen Ofen in Gefäßen aus Jenaer Glas zum Sieden gebracht. Im Dampfraum befand sich eine unten verschlossene Röhre mit einem Tropfschutz nach Henning. In diese Röhre wurde das Thermoelement mit seiner Schutzhöhre eingebracht. Man hat dabei bei Eichung und Messung dasselbe Wärmegleichgewicht am Thermoelement; d. h. zur gleichen Thermokraft gehört die nämliche Temperatur von Eichdampf und Raum zwischen Ofen und Eisenzylinder in der Apparatur. Außerdem, vor allem für die ganz hohen und tiefen Temperaturen, wurden die Thermoelemente mit einem geeichten Platinwiderstandsthermometer verglichen.

Während die relative, d. h. mit ein und demselben Thermoelement gemessene Temperaturangabe in Millivolt sehr genau ist, ist die absolute Temperaturmessung mit einem Fehler von $0,4^{\circ}\text{C}$ behaftet, was die größte Unsicherheit in der Angabe von Widerstandswerten bedingt.

Anordnung von Nickel III.

Der Nickeldraht war hier so angeordnet, daß ein Temperaturgradient möglichst vollkommen vermieden wurde. Der Draht wurde in Form einer kleinen, nur 3 cm langen Spule unmittelbar auf das Thermoelementrohr von 3,5 mm $\varnothing$ durch Asbest isoliert gewickelt. Als Wärmeausgleich wurde über diese Anordnung nach dem Umwickeln mit einer Lage Glimmer ein längerer durchbohrter Eisenzylinder geschoben. Das Ganze befand sich ebenfalls im Innern eines Ofens im Vakuum. An den Enden des Ni-Drahtes waren Stromzuführungsdrähte und Potentialdrähte (aus Ag) hart angelötet.

Meßgenauigkeit.

Die Widerstandsmessung ist mit einem Fehler von höchstens 0,01 % behaftet. Wenn man mit demselben Thermoelement mißt,

d. h. die Temperatur durch die Thermokraft ausdrückt, beträgt die Reproduzierbarkeit der Widerstandsangabe 0,02%. Dabei sind die Meßpunkte in einem Temperaturbereich von 600° wahllos nacheinander ausgeführt, also nicht systematisch bei steigender oder fallender Temperatur gemessen. Für die absoluten Widerstandswerte bei den verschiedenen Temperaturen (diese in Grad Celsius ausgedrückt) ergibt sich wegen des Fehlers der Temperaturmessungen ein Fehler von 0,1 bis 0,5% je nach der Steilheit der Widerstands-Temperatur-Kurve.

Tabelle IV.

Ni I.

$$R_0 = 0,6065 \Omega$$

$$R_{0 \text{ red}} = R_0 - 0,1860 = 0,4205 \Omega$$

$$\lambda = \frac{0,1860 \Omega}{R_0} = 0,3067$$

Nr.	t° C	r	r red	Nr.	t° C	r	r red
1	490,4	4,0585	5,4114	12	322,5	3,1700	4,1298
40	482,3	4,0285	5,3681	32	313,6	3,0711	3,9872
2	471,1	3,9880	5,3096	22	307,2	3,0056	3,8927
24	461,3	3,9520	5,2578		300,0	2,9363	3,7927
38	453,7	3,9232	5,2162	8	295,6	2,8940	3,7317
15	449,6	3,9087	5,1952	36	282,5	2,7690	3,5515
25	443,8	3,8862	5,1629	37	270,6	2,6617	3,3967
39	441,0	3,8752	5,1470	4	260,1	2,5731	3,2690
9	431,3	3,8394	5,0954	5	257,9	2,5547	3,2423
16	423,6	3,8086	5,0509	23	242,2	2,4239	3,0537
30	416,0	3,7774	5,0059	21	217,9	2,2353	2,7817
	400,0	3,7124	4,9122	35	205,1	2,1395	2,6435
3	399,2	3,7092	4,9075		200,0	2,1041	2,5925
26	389,1	3,6646	4,8433	7	187,3	2,0160	2,4654
41	379,8	3,6206	4,7798	20	182,5	1,9819	2,4162
17	369,4	3,5728	4,7108	13	155,1	1,8038	2,1593
31	363,2	3,5380	4,6606	34	131,5	1,6579	1,9489
10	353,5	3,4867	4,5867	6	109,8	1,5372	1,7748
29	351,1	3,4712	4,5643		100,0	1,4810	1,6936
27	347,0	3,4430	4,5237	33	83,7	1,3873	1,5586
42	341,6	3,3959	4,4556	19	66,6	1,3047	1,4395
28	338,2	3,3584	4,4017	14	39,1	1,1725	1,2488
18	334,8	3,3124	4,3353	45	21,7	1,0941	1,1358
43	330,0	3,2529	4,2495	11	20,4	1,0908	1,1310

Tabelle V.

Ni II.

$$R_0 = 0,44049 \Omega$$

Nr.	t °C	r	Nr.	t °C	r	Nr.	t °C	r
26	562,7	5,7945	37	356,1	4,5369	12	287,0	3,4932
1	561,1	5,7839	61	355,9	4,5385	70	261,1	3,1864
27	560,2	5,7800	48	355,9	4,5352	6	245,9	3,0063
29	546,6	5,7134	46	355,7	4,5306	5	209,0	2,6157
30	531,1	5,6368	51	355,7	4,5273		200,0	2,5337
10	528,9	5,6235	50	355,3	4,5196	13	172,9	2,2867
31	519,8	5,5785	34	355,3	4,5228	84	161,7	2,1610
3	513,0	5,5417	60	355,3	4,5302	83	131,9	1,9100
	500,0	5,4761	32	355,3	4,5224	14	103,4	1,6917
69	497,8	5,4648	45	355,0	4,5161		100,0	1,6699
2	474,0	5,3356	63	355,0	4,5206	85	74,0	1,4742
67	454,2	5,2376	42	354,6	4,5074	20	40,8	1,2482
8	434,4	5,1175	41	354,4	4,5025	24	21,4	1,1298
65	411,5	4,9834	40	354,2	4,4985	71	20,5	1,1249
	400,0	4,9118	57	354,2	4,5070	53	20,1	1,1215
66	398,3	4,9008	64	354,1	4,5031	54	20,1	1,1215
28	384,8	4,8067	23	353,6	4,4853	55	20,1	1,1213
9	379,1	4,7620	38	353,4	4,4817	76	16,5	1,0996
19	370,5	4,6939	39	353,4	4,4797	82	15,9	1,0968
18	361,7	4,6095	62	352,8	4,4759	81	14,6	1,0883
49	360,1	4,5921	33	352,3	4,4600		0,0	1,0000
4	358,5	4,5722	56	352,1	4,4627	75	-13,4	0,9236
43	358,1	4,5685	17	352,0	4,4523	79	-16,7	0,9041
58	357,8	4,5697	44	350,2	4,4257	80	-18,3	0,8972
21	356,9	4,5519	11	349,3	4,4012	74	-22,9	0,8723
47	356,8	4,5516	25	348,4	4,3876	78	-77,3	0,5857
22	356,4	4,5423	16	344,4	4,3141	77	-77,7	0,5845
52	356,4	4,5413	15	335,0	4,1593	72	-186,1	0,1450
59	356,3	4,5472	7	321,9	3,9610	73	-186,1	0,1444
36	356,1	4,5372	68	307,9	3,7668		-192,0	0,1204
35	356,1	4,5367		300,0	3,6634			

Tabelle VI.

Ni III.

$$R_0 = 1.4510 \, \Omega.$$

Nr.	E_m Volt	$t^\circ \text{C}$	r	Nr.	E_m Volt	$t^\circ \text{C}$	r
36	0,429	11,9	1,0713	22	17,234		4,5397
35	0,447	12,4	1,0741	23	17,187		4,5286
1	0,654	17,8	1,1075	24	17,176		4,5253
32	0,707	19,4	1,1167	25	17,153		4,5181
34	0,727	19,9	1,1200	26	17,132		4,5112
43	0,762	20,7	1,1245	27	17,118		4,5065
33	0,769	21,1	1,1265	28	17,105		4,5014
2	16,634		4,3470	29	17,089		4,4952
3	16,757		4,3837	30	17,016		4,4693
4	16,837		4,4086	45	17,394		4,5704
5	17,011		4,4664	44	17,415		4,5751
6	17,053		4,4812	46	17,455		4,5843
7	17,093		4,4955	39	17,487		4,5910
8	17,109		4,5017	47	17,553		4,6039
9	17,138		4,5123	48	17,627		4,6150
10	17,165		4,5209	40	17,670		4,6218
11	17,186		4,5268	37	17,790		4,6416
12	17,200		4,5305	38	17,833		4,6484
13	17,223		4,5364	31	18,178		4,7064
14	17,249		4,5422	42	19,764	400,0	4,9093
15	17,280		4,5489	43	19,922	403,0	4,9255
16	17,334		4,5600			500,0	5,4748
17	17,387		4,5717	50	26,507	510,4	5,5275
18	17,407		4,5754	49	27,927	532,4	5,6391
19	17,365		4,5677			600,0	5,9727
20	17,323		4,5593	52	32,564	603,9	5,9890
21	17,244		4,5418	51	32,596	604,3	5,9939

Ergebnisse.

Für alle drei Proben wurde außer dem Widerstand R_t für verschiedene Temperaturen auch der Widerstand R_0 bei 0°C genau bestimmt. Dies geschah entweder durch Messungen am Eispunkt selbst oder durch numerische Interpolation aus zahlreichen Messungen ober- und unterhalb des Eispunktes. So konnte für alle

Meßpunkte der Wert von $r = \frac{R_t}{R_0}$ berechnet werden. Diese

Werte sind in den Tabellen IV, V und VI sowie in Fig. 2 enthalten. Die Nummern der ersten Spalte der Tabellen geben die Reihenfolge der Meßpunkte an. Die Werte ohne Nummern sind Interpolationswerte.

Während die r -Werte des Ni I klein sind, zeigt Ni II und Ni III Werte, die sich nur sehr wenig von denen Holborns unterscheiden. Andererseits zeigt Ni I — entsprechend der Matthiessenschen Regel — einen größeren R_0 -Wert als Ni II (beide haben

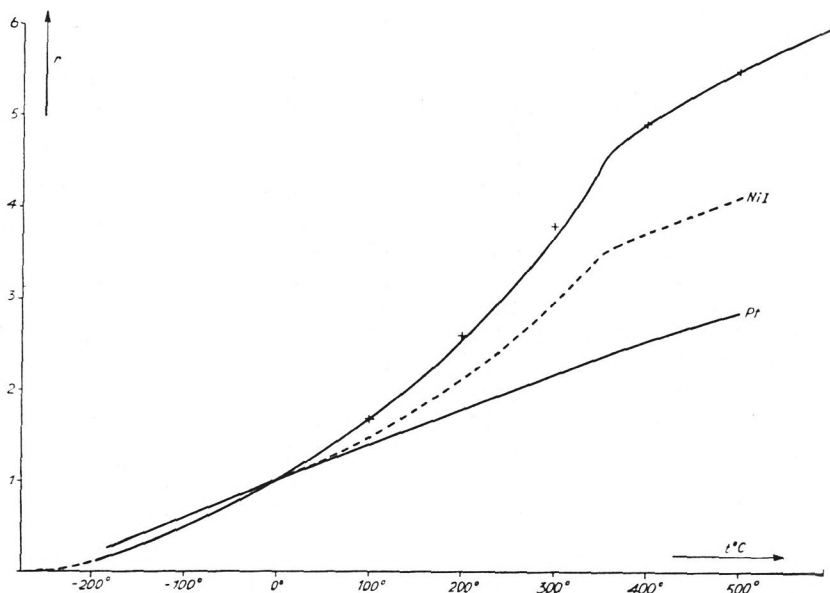


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit von $r = \frac{R_t}{R_0}$ für Ni I, Ni II,

Ni III und Platin. (Die Kreuze sind reduzierte Werte von Ni I.)

ungefähr die gleichen Drahtdimensionen). Die r -Kurve von Ni II und Ni III (Fig. 2) gibt in großer Näherung die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von reinstem Nickel.

Zum Vergleich ist in die Figur die fast geradlinige Kurve von Platin miteingezeichnet. Die Ni-Kurve zeigt bis in die Gegend des C.-P. (C.-P. II = 355^0 C) einen mit der Temperatur zunehmenden, überaus steilen Anstieg, so daß die r -Werte über 0^0 C viel größer und unter 0^0 C viel kleiner als die aller nichtferro-

magnetischen Metalle sind.¹ Bei tiefen Temperaturen fällt der Widerstand sehr früh zu kleinen Werten ab — wohl im Zusammenhang mit der hohen, charakteristischen Temperatur analog der spezifischen Wärme —, um dann mit einem Potenzgesetz der absoluten Temperatur ($r = \text{const.} \cdot T^4$) den Wert 0 zu erreichen. Bei -192^0 ist r nur noch 0,12, bei $+600^0$ dagegen ungefähr 6,0, so daß in dem untersuchten Temperaturintervall der Widerstand ein und derselben Probe sich um den Faktor 60 ändert.

Oberhalb des C.-P. nimmt die Steigung rasch ab (vgl. auch Fig. 3) und wird dann allmählich fast konstant, so daß die Widerstandskurve dort annähernd geradlinig verläuft. Eine genaue Untersuchung zeigt, daß dort eine schwache Krümmung nach unten (konkav gegen die Temperaturachse), also im Sinn wie bei Pt und Pd vorliegt. Zwischen 450^0 und 600^0 C lassen sich unsere r -Werte darstellen durch die Gleichung:

$$r = 5,476 + 5,25 \cdot 10^{-3} (t - 500) - 2,78 \cdot 10^{-6} (t - 500)^2 \quad (\text{Ni II}),$$

In dem angegebenen Bereich sind die Abweichungen der gemessenen Werte von den aus dieser Formel berechneten Werten kleiner als 1 Promille.² Für die Temperaturen unter 450^0 C fallen die gemessenen Werte immer tiefer unter die berechneten. So ist der beobachtete Wert bei 400^0 C um 0,25%, bei 380^0 C bereits um 1% kleiner als der berechnete Wert (vgl. Tab. VII).

Die starke, auch quantitative Ähnlichkeit im Verhalten der Temperaturabhängigkeit von Nickel und Platin erkennt man,

¹ Man kann bekanntlich die reinen Metalle entsprechend ihrer Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in drei Gruppen einteilen. Neben den Ferromagnetika mit $r_{100} = 1,67$ die Gruppe Pt und Pd mit dem kleinsten $r_{100} = 1,37$ bis 1,39, bei welcher der Temperaturkoeffizient mit der Temperatur sehr langsam abnimmt (schwach nach unten gekrümmte Widerstandskurve). Alle übrigen Metalle bilden die dritte Gruppe mit $r_{100} = 1,41$ bis 1,45 und zunehmendem Temperaturkoeffizienten (nach oben gekrümmte Widerstandskurve).

² Die gemessenen Widerstandswerte sind hier mit sehr kleinen Fehlern behaftet, da wegen des kleinen Temperaturkoeffizienten der Fehler der Temperaturmessung wenig Einfluß hat.

wenn man für beide Metalle bei der formelmäßigen Darstellung auf den Widerstand bei 500^0 C bezieht:

$$r = r_{500} [1 + 0,959 \cdot 10^{-3}(t-500) - 5,07 \cdot 10^{-7}(t-500)^2] \quad (\text{Ni II}),$$

$$r = r_{500} [1 + 1,152 \cdot 10^{-3}(t-500) - 2,05 \cdot 10^{-7}(t-500)^2] \quad (\text{Pt}).$$

In diesen Beziehungen ist r wie in allen bisherigen Betrachtungen das Verhältnis Widerstand der Probe zum Widerstand bei 0^0 C für dieselbe Probe, also nicht das Verhältnis der spezifischen Widerstände ($r_e = \frac{\rho_t}{\rho_0}$).¹ Es ist nun zu untersuchen, ob die Krümmung der Kurve für die spezifischen Widerstände auch vorhanden ist, oder ob diese lediglich durch die thermische Ausdehnung des Materials bedingt ist.

Es ist (l = Länge; q = Querschnitt des Metallstücks):

$$R_t = \rho_t \frac{l_t}{q_t} \quad \text{und} \quad R_0 = \rho_0 \frac{l_0}{q_0}$$

also:

$$r = r_e \frac{l_t \cdot q_0}{l_0 \cdot q_t}$$

und im Bereich eines konstanten Ausdehnungskoeffizienten α :

$$r = r_e \frac{1}{1 + \alpha t} \quad \text{oder} \quad r_e = r \cdot (1 + \alpha t).$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Ni beträgt bei Zimmertemperatur $\alpha = 13 \cdot 10^{-6}$ (Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab.) und wächst bis zu einem Maximum am C.-P. mit dem Wert von ungefähr $18 \cdot 10^{-6}$. Bei 500^0 C ist der Wert ungefähr $17 \cdot 10^{-6}$. Zwischen 400^0 und 600^0 C ändert sich α um höchstens $1 \cdot 10^{-6}$,²

¹ Leider werden diese beiden Widerstandsverhältnisse manchmal verwechselt, so daß man in tabellarischen Zusammenstellungen von r_e -Werten gemessene r -Werte findet, deren Genauigkeit so groß ist, daß der zahlenmäßige Unterschied nicht unberücksichtigt bleiben darf.

² Cl. Williams, Phys. Rev. 46, 1011 (1934). — Hidnert, Bur. of Stand. 5, 1305 (1930).

so daß man für die Darstellung in diesem Bereich mit dem konstanten Wert $17 \cdot 10^{-6}$ rechnen kann, zumal sich der Einfluß als ziemlich geringfügig erweist. Es ist:

$$r = r_{\varrho} \cdot \frac{l_t \cdot q_0}{q_t \cdot l_0} \text{ und } r_{500} = r_{\varrho 500} \cdot \frac{l_{500} \cdot q_0}{q_{500} \cdot l_0}$$

$$r_{\varrho} = r \cdot \frac{r_{\varrho 500}}{r_{500}} \cdot \frac{q_t \cdot l_{500}}{l_t \cdot q_{500}} = r \cdot \frac{r_{\varrho 500}}{r_{500}} \cdot (1 + \alpha(t - 500)).$$

Führt man den früheren Ausdruck für r und den Wert für α ein, so erhält man:

$$r_{\varrho} = r_{\varrho 500} [1 + 0,976 \cdot 10^{-3}(t - 500) - 4,91 \cdot 10^{-7}(t - 500)^2] \text{ (Ni II).}$$

Während die Steilheit und die Krümmung der Kurve sich etwas ändern, bleibt die charakteristische Form erhalten. — Auf den Verlauf der Kurve in der Umgebung des C.-P. soll weiter unten genauer eingegangen werden.

Gültigkeit der Matthiessenschen Regel.

Es soll die oben gezeigte genäherte Gültigkeit der Matthiessenschen Regel durch Reduktion der r -Werte des unreinen Ni I auf die Werte von Ni II geprüft werden. Daß Ni II selbst nicht vollkommen rein ist, spielt dabei keine Rolle, denn auf Grund ihrer mathematischen Eigenschaft muß diese „Additionsregel“ auch auf zwei Proben verschieden starker Verunreinigung anwendbar sein.

Die (r, T) -Kurve von Ni I (Fig. 2) zeigt qualitativ dasselbe Verhalten wie die Kurve für Ni II und Ni III. Jedoch sind alle r -Werte, wie dies stets bei unreinem Material der Fall ist, kleiner und der C.-P.¹ (C.-P. I = 336° C) liegt um 19° tiefer als bei Ni II. Auch hier nimmt oberhalb des C.-P. die Krümmung rasch ab und die Kurve geht allmählich in ein fast geradliniges Stück über. Zwischen 400° und 500° C läßt sich r darstellen durch die Beziehung:

$$r = 4,094 + 3,62 \cdot 10^{-3}(t - 500) - 1,4 \cdot 10^{-6}(t - 500)^2 \quad \text{(Ni I).}$$

¹ C.-P. ist definiert als $\frac{dr}{dt} = \max.$

Auch hier zeigt sich eine Abnahme der Steilheit mit wachsender Temperatur, also eine Krümmung konkav zur Temperaturachse wie bei Platin. Jedoch gibt bei Ni I diese Beziehung den Widerstand bis zu viel tieferen Temperaturen richtig wieder als bei Ni II (Tab. VII). D. h. bei Ni II setzt infolge der höheren Lage des C.-P. die starke Krümmung bei entsprechend höheren Temperaturen ein als bei Ni I. Der Unterschied entspricht ungefähr dem Abstand der beiden C.-P. Die folgende Tabelle zeigt die Unterschiede zwischen dem beobachteten und dem aus den angegebenen formelmäßigen Darstellungen berechneten r -Wert für Ni I und Ni II bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle VII.

$t^{\circ}\text{C}$		350	360	370	380	390	400	410
$r_{\text{ber}} - r_{\text{beob.}}$	Ni I	15,3	10,5	6,4	5,0	2,7	1,6	$0,8 \cdot 10^{-1}\%$
$r_{\text{beob.}}$	Ni II	—	27,4	14,9	9,9	4,1	2,5	$1,4 \cdot 10^{-1}\%$

Wenn man von Ni I und Ni II Proben gleicher geometrischer Abmessungen hat, deren Widerstände R_{I} und R_{II} sind, so muß es nach der Matthiessenschen Regel¹ einen temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand Z geben, so daß bei jeder Temperatur $R_{\text{II}} = R_{\text{I}} - Z$, also insbesondere bei 0°C $R_{0\text{II}} = R_{0\text{I}} - Z$ ist. Durch Division beider Gleichungen erhält man:

$$r_{\text{II}} = \frac{r_{\text{I}} - \lambda}{1 - \lambda},$$

wo $\lambda = \frac{Z}{R_{0\text{I}}}$ eine neue Reduktionskonstante ist. Diese Beziehung muß, falls die Matthiessensche Regel gilt, ganz unabhängig von der Form und Größe der untersuchten Materialien für Wertepaare r_{I} und r_{II} gelten, die zur selben Temperatur gehören. Zur Prüfung der Gültigkeit der Matthiessenschen Regel haben wir nun umgekehrt aus den r -Werten die Größe λ berechnet und ihre Konstanz geprüft. Dies zeigt Tab. VIII, in der in der zweiten und dritten Spalte die interpolierten r -Werte

¹ A. Matthiessen und C. Vogt, Pogg. Ann. 122, 19 (1864).

Tabelle VIII.

Reduktion der r -Werte von Ni I auf Ni II.

$$\frac{R_{II}}{R_{oII}} = \frac{R_I - Z}{R_{oI} - Z} \quad r_{II} = \frac{r_I - \lambda}{1 - \lambda}, \text{ wo } \lambda = \frac{Z}{R_{oI}}$$

$t^{\circ}\text{C}$	Ni I r_I	Ni II r_{II}	$\lambda = \frac{r_{II} - r_I}{r_{II} - 1}$	r_I red $\lambda = 0.275$	r_I red $\lambda = 0.306$
20,5	1,091	1,125	0,271	1,127	1,131
50	1,226	1,311	0,273	1,312	1,326
100	1,481	1,670	0,281	1,664	1,693
150	1,772	2,063	0,274	2,064	2,112
200	2,104	2,534	0,280	2,522	2,590
250	2,489	3,055	0,275	3,055	3,149
300	2,936	3,663	0,273	3,676	3,791
325	3,198	4,008	0,269	4,035	4,168
350	3,463	4,420	0,280	4,400	4,549
375	3,600	4,730	0,303	4,594	4,745
400	3,712	4,912	0,307	4,742	4,910
450	3,910	5,209	0,308	5,011	5,200
500	4,094	5,476	0,308	5,268	5,458

angegeben sind, die zu den in der ersten Spalte stehenden Temperaturen gehören.

In der vierten Spalte stehen die berechneten λ -Werte, die, wenngleich näherungsweise konstant, sich doch deutlich in zwei Wertegruppen trennen lassen, die durch das Gebiet des C.-P. voneinander geschieden sind. In der Nähe des C.-P. war die Gültigkeit der Matthiessenschen Regel schon im voraus nicht zu erwarten. Der C.-P., welchen wir hier als die Stelle des steilsten Anstiegs der Widerstands-Temperaturkurve definieren, liegt für beide Ni-Sorten nicht an derselben Stelle. Ni II hat den C.-P. bei 355°C , während er für das unreine Ni I bei 336°C liegt. Selbstverständlich kann durch eine Reduktion mittels der Matthiessenschen Regel die Stelle der größten Steilheit der Kurve nicht nach einer anderen Temperatur verschoben werden.

In der Spalte 5 der Tab. VIII stehen Werte, die aus r_I durch Reduktion mittels der Gleichung

$$r_{I\text{red}} = \frac{r_I - \lambda}{1 - \lambda}$$

mit $\lambda = 0,275$ (Mittelwert für das Gebiet unter dem C.-P.) berechnet sind. Während diese Werte $r_{I\text{red}}$ unter dem C.-P. mit den Werten von r_{II} übereinstimmen, sind sie bei Temperaturen oberhalb des C.-P. zu klein. Dieses Verhalten zeigt auch die frühere Tab. I, bei der so reduziert ist, daß die r -Werte bei 100°C übereinstimmen.

Die Werte der Spalte 6 (Tab. VIII) sind analog mit dem für das Gebiet oberhalb des C.-P. geltenden Wert $\lambda = 0,306$ berechnet. Entsprechend wie Spalte 5 für die hohen zeigt Spalte 6 für die tiefen Temperaturen Abweichungen von den r_{II} -Werten der Spalte 3. Aber die reduzierten Werte stimmen auch in den Gebieten, in denen die Reduktion keine vollständige ist, weit besser mit r_{II} überein als der gemessene Wert r_I .

Einige Werte der Spalte 6 von Tab. VIII sind in Fig. 2 eingetragen. Während die Werte oberhalb des C.-P. mit der r_{II} -Kurve zusammenfallen (Übereinstimmung innerhalb 0,3%), sind bei tieferen Temperaturen Abweichungen vorhanden, die jedoch gegen den großen Unterschied der ursprünglichen r_I -Kurve wenig ins Gewicht fallen. Die reduzierten Werte liegen dort 1–3% über den r_{II} -Werten, während die gemessenen r_I -Werte bis zu 25% tiefer liegen.

Auch in der formelmäßigen Darstellung von r für die hohen Temperaturen läßt sich die Reduktion durchführen. Aus:

$$r = 4,094 + 3,62 \cdot 10^{-3} (t - 500) - 1,4 \cdot 10^{-6} (t - 500)^2 \quad (\text{Ni I})$$

ergibt sich mit $\lambda = 0,308$ nach der obigen Gleichung ein reduzierter Wert:

$$r_{\text{red}} = 5,471 + 5,23 \cdot 10^{-3} (t - 500) - 2,1 \cdot 10^{-6} (t - 500)^2 \quad (\text{Ni I red})$$

$$r = 5,476 + 5,25 \cdot 10^{-3} (t - 500) - 2,78 \cdot 10^{-6} (t - 500)^2 \quad (\text{Ni II}).$$

Dieser stimmt mit der Darstellung von Ni II sehr gut überein. Selbst das die Krümmung bestimmende quadratische Glied zeigt ganz ähnliche Werte.

Es ist demnach anzunehmen, daß eine Reduktion unserer Ni-II- und Ni-III-Werte auf die Holbornschen Werte mit großer Ge-

Tabelle IX.

$t^{\circ}\text{C}$	$r = \frac{R_t}{R_0}$ gemessen						r reduziert = $\frac{r-\lambda}{1-\lambda}$					
	Ni I 0,4 mm	Ni II Carbonyl. Ni 0,4 mm	Ni III Carbonyl. Ni 0,2 mm	Meißner 1926	Holborn 1919	Holborn 1922 III D IIIB	Ni I $\lambda = 31$ $\cdot 10^{-3}$	Ni II $0,50 \cdot 10^{-3}$	Ni III $0,55 \cdot 10^{-3}$	Meißner 1926 $0,50 \cdot 10^{-3}$	Holborn 1919 $21,6 \cdot 10^{-3}$	Holborn 1922 III D $0,45 \cdot 10^{-3}$
—271,2				$5,03 \cdot 10^{-3}$						$7 \cdot 10^{-6}$		
—192,0		0,120		0,099	0,299	0,101		0,116		0,094	0,106	0,097
—78,0		0,583			0,670			0,581			0,579	
0,0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
100,0	1,481	1,670			1,521	1,672	1,697	1,673			1,665	1,675
200,0	2,104	2,534			2,178	2,532	2,600	2,541			2,503	2,538
300,0	2,936	3,663			3,042	3,660	3,806	3,677			3,605	3,672
400,0	3,712	4,912	4,909		4,082	4,914	4,930	4,932	4,931		4,931	4,932
500,0	4,094	5,476	5,475		4,526		5,484	5,499	5,499		5,497	
600,0			5,973						6,000			

nauigkeit möglich ist, da die Meßwerte sich hier nur um einige Promille unterscheiden (gegen 25% bei Ni I). Beim unreinen Ni I verhält sich der Unterschied der gemessenen Werte ($r_{II} - r_I$) zum systematischen Fehler des reduzierten Wertes wie 25% zu 3%. Falls, was anzunehmen ist, dieses Verhältnis für Ni II und Ni III einen ähnlichen Wert hat, so würde hier die Abweichung, die durch die nicht ganz strenge Gültigkeit der Matthiessenschen Regel bedingt ist, weit innerhalb der für die Widerstandsmessung angegebenen Fehlergrenze liegen.

Tab. IX gibt eine Zusammenstellung der Werte. Im linken Teil sind die Meßwerte unserer 3 Proben sowie Werte von Meißner¹ und Holborn² eingetragen. Die Werte von unserem Ni II und Ni III stimmen mit dem Ni IIID von Holborn überein.³ Die reinste Nickelsorte, die die größten r -Werte aufweist, ist Holborns Probe IIIB, auf das bereits im ersten Teil der Arbeit reduziert wurde. Weiter sind in der Tabelle die reduzierten r -Werte angegeben, bei denen der jeweils angegebene λ -Wert so gewählt wurde, daß eine Übereinstimmung mit dem reinsten Nickel (IIIB) (in Tab. IX kursiv gedruckt) vorhanden ist.

Die zur Reduktion in Tab. IX notwendigen λ -Werte liegen zwischen $30 \cdot 10^{-2}$ (was nach der Definition von λ (S. 102) einen Zusatzwiderstand infolge der Verunreinigung von 30% des Widerstandes bei 0°C entspricht) und $0,5 \cdot 10^{-2}$, entsprechend einem Zusatzwiderstand von 0,5%. Trotz dieses sehr verschiedenen Reinheitsgrades stimmen die reduzierten Werte unter sich und mit Holborns Ni IIIB recht gut überein. Die größten prozentualen Unterschiede ergeben sich bei den an sich sehr kleinen r -Werten für die tiefen Temperaturen. Prinzipiell wichtig sind die reduzierten Werte der Meißnerschen Messung. Hier ist der λ -Wert nicht als die zur Reduktion auf ein reines Material nötige Rechengröße, sondern direkt als der r -Wert des bei sehr tiefen Temperaturen (einige Grad abs.) vorhandenen Restwiderstandes bestimmt.

Unsere Messungen liefern nun auch Widerstandswerte für 500° und 600° C für ein verhältnismäßig reines Material. Der von

¹ W. Meißner, Z. f. Phys. 38, 647 (1926).

² L. Holborn, Ann. d. Phys. 59, 145 (1919); Z. f. Phys. 8, 58 (1922).

³ Ni IIID enthält nach Holborns Angaben 0,006% Si und 0,01% Fe.

Holborn 1919 an sehr unreinem Ni gemessene Wert für 500^0 stimmt mit unseren Werten nach der Reduktion sehr gut überein. Dieses Material (Holborn 1919) zeigt ähnliche r -Werte wie unser Ni I. Entsprechend hat der Zusatzwiderstand (21,6%) ähnliche Größe wie bei Ni I (31%). Das Verhalten der reduzierten Werte ist jedoch vollkommen anders. Der λ -Wert ist wie bei Ni I so gewählt, daß die r -Werte im Gebiet über dem C.-P. mit Ni III B von Holborn übereinstimmen. Während dann bei Ni I die r -Werte bei Temperaturen unterhalb des C.-P. über den Werten für das reine Ni II liegen,¹ sind die durch Reduktion aus Holborn 1919 gewonnenen Werte kleiner als die des reinen Ni. Diese nach der Reduktion übrigbleibenden Unterschiede scheinen demnach nicht nur vom λ -Wert, sondern auch von der jeweiligen Art der Verunreinigung abzuhängen.² Offenbar ist die für die strenge Gültigkeit der Matthiessenschen Regel vorausgesetzte vollkommene Lösung der Beimengung im Grundmetall im Gebiet spontaner Magnetisierung nicht immer in gleicher Weise erfüllt.

Widerstandskurve am C.-P.

Um den Kurvenverlauf in der Umgebung des C.-P. zu diskutieren, ist es zweckmäßig, die differentielle Widerstandsänderung $\frac{dr}{dt}$ oder aus den Meßpunkten $\frac{\Delta r}{\Delta t}$ zu bilden. Wir haben aus unserer (r, T) -Kurve von Ni II mit Hilfe eines Tangentenspiegels die Steigungen ermittelt. Sie ergeben die in Fig. 3 dargestellte Kurve. Die in der Figur eingezeichneten Punkte sind die nach Tab. X berechneten Differenzenquotienten aus einigen Meßpunkten. Die Übereinstimmung zeigt, daß sich ein Errechnen von Differenzenquotienten aus allen Meßpunkten erübrigt. Für die tiefsten Temperaturen ist der mutmaßliche Übergang zum

¹ Dies gilt auch für die Werte in Tab. I. Dort ist so reduziert, daß die Werte r_{100} übereinstimmen, wobei die reduzierten Werte r_{400} zum Teil kleiner, jedoch nie größer als die Werte für reines Ni werden.

² Man muß vor allem mit der Möglichkeit rechnen, daß das ferromagnetische Eisen und die ferromagnetischen Nickelverbindungen in der Probe diese λ -Unterschiede liefern.

Tabelle X.

Differentielle Widerstandsänderung
mit der Temperatur für Ni II.

Meßpunkt Nr.		$\Delta r = r_b - r_a$	Δt °C	r Mittel °C.	$\frac{\Delta r}{\Delta t} \cdot 10^3$
a	b				
77	72	0,440	108,4	— 132	4,1
74	78	0,286	54,4	— 50	5,2
80		0,103	18,3	— 9	5,6
	55	0,121	20,1	+ 10	6,0
53	85	0,353	53,9	+ 47	6,5
85		0,195	26,0	+ 87	7,4
	83	0,241	31,9	+ 116	7,6
83	84	0,251	29,8	+ 147	8,4
13		0,247	27,1	+ 186	9,2
	6	0,473	45,9	+ 223	10,3
6	12	0,487	41,1	+ 266	11,8
	7	0,298	21,9	+ 311	13,6
7	16	0,354	22,5	+ 333	15,8
49	19	0,102	10,4	+ 365	9,8
19	9	0,068	8,6	+ 375	7,9
28		0,095	15,2	+ 393	6,3
	8	0,206	34,4	+ 417	6,0
2		0,140	26,0	+ 487	5,4
31	29	0,135	26,8	+ 533	5,1
29	26	0,081	16,1	+ 555	5,0

absoluten Nullpunkt gestrichelt angedeutet. Er wird durch Meißners Messungen in dieser Form nahegelegt. Während nämlich für den Widerstand zunächst ein Potenzgesetz der absoluten Temperatur gilt, liegen für steigende Temperaturen die r -Werte unter der Kurve für ein solches Gesetz. Dies gilt dann in ähnlicher Weise auch für die Tangentenwerte.

In dem Bereich von 450° bis 600° C gilt die früher angegebene quadratische Beziehung, so daß dort die Werte des Differentialquotienten linear abnehmen. Die gestrichelte Gerade gibt die aus der formelmäßigen Darstellung von r berechneten Tangentenwerte.¹

¹ Die Kurve der differentiellen Widerstandsänderung für Ni I zeigt den gleichen Verlauf jedoch kleinere Absolutwerte. Das Maximum beträgt dabei $13,8 \cdot 10^{-3}$. Jedoch erhält man durch Reduktion auch hier die Ni II Kurve mit dem Wert $\sim 20 \cdot 10^{-3}$ für das Maximum.

Am C.-P. (wir definieren denselben eben dadurch) hat die Kurve (Fig. 3) ein sehr scharfes Maximum und läuft nach einem steilen Abfall allmählich in die Gerade ein. Eine weitere Differentiation, also die Größe $\frac{d^2r}{dt^2}$, gibt über die Krümmung der (r, T) -Kurve Auskunft. Nach Fig. 3 hat die Widerstandskurve

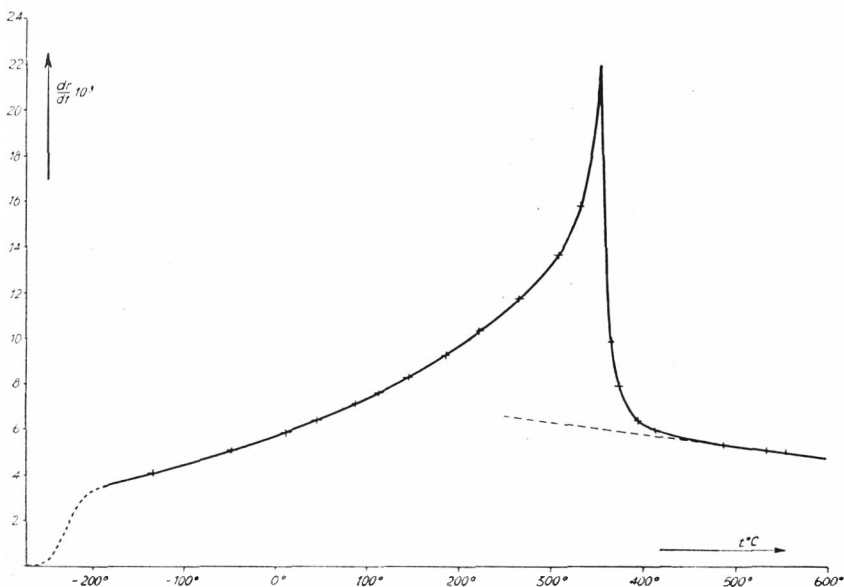


Fig. 3. Differentielle Widerstandsänderung mit der Temperatur für Ni II. Kurve = Steilheit der Tangente der (r, T) -Kurve. Die Kreuze sind Differenzenquotienten aus den Meßpunkten.

am C.-P. einen Wendepunkt, an dem die Krümmung unstetig von konkav zur Temperaturachse in konvex übergeht, ohne dazwischen ein Stück ohne Krümmung aufzuweisen. Der kleinste Krümmungsradius ist unmittelbar oberhalb des C.-P. vorhanden.

Nach einigen früheren Messungen — oder Darstellungen — glaubte man, die Widerstandskurve weise am C.-P. einen „Knick“ auf,¹ dergestalt, daß die (r, T) -Kurve nach immer steilerem Anstieg plötzlich in eine gerade Linie übergeht, die den Widerstand

¹ Wir definieren in der üblichen Weise als „Knick“ eine unstetige Änderung der Tangentenrichtung der Kurve.

bis 500⁰ C und darüber darstellt. Auf unsere Tangentenkurve (Fig. 3) übertragen, bedeutet dies eine Unstetigkeit des Tangentenwertes in Form eines plötzlichen Übergangs vom maximalen Wert $\frac{dr}{dt} = 22 \cdot 10^{-3}$ zum Wert $5 \cdot 10^{-3}$, der der annähernd

konstanten Neigung im Gebiet des fast geradlinigen Verlaufs entspricht. Dies ist nach Fig. 3 und Tab. X sicher nicht der Fall, wie dies auch schon unsere früheren Messungen gezeigt haben.

Dies schließt einen Knick, wie ihn Svensson¹ beobachtet hat, bei dem nachher erst ein allmählicher Übergang in den annähernd geradlinigen Teil stattfindet, noch nicht aus. Man muß also prüfen, ob unsere Widerstandskurve einen solchen „weniger scharfen Knick“ aufweist, obwohl dies nach den in Fig. 4 stark vergrößert dargestellten (r , T)-Kurven von Ni I und Ni II nicht wahrscheinlich ist. Ein solcher Knick müßte darin zum Ausdruck kommen, daß die Tangentenkurve (Fig. 3) ein Stück weit vertikal verläuft. Dabei wird man niemals feststellen können, daß es keinen Knick gibt; dies ist ebenso unmöglich wie die experimentelle Feststellung, daß eine Größe exakt Null ist. Man wird höchstens finden können, daß die Unstetigkeit der Tangente kleiner als irgendeine Meßgröße ist.

Fig. 4 gibt die r -Kurve in der Umgebung des C.-P. Als Temperaturmaß ist hier die Thermokraft des Elementes Silber-Konstantan verwendet worden. Die Celsiusgrade sind zur Orientierung angegeben.² Die Meßpunkte sind jedoch unmittelbar in Millivolt eingetragen, um die Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung zu vermeiden. Die r -Werte von Ni II und Ni III liegen sehr nahe beieinander, so daß zur besseren Übersicht die Kurve für Ni III nach oben verschoben wurde. Bei Ni II sind die Messungen bis Nr. 55 eingetragen; die Meßpunkte haben die durch die Nummern in Tab. V angegebene Reihenfolge, so daß zwischen den Punkten der Figur Messungen bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen erfolgten. Trotzdem ergibt sich eine glatte Kurve. Bei den späteren Messungen (Nr. 56–85) ergaben

¹ B. Svensson, Ann. d. Phys. 22, 97 (1935).

² In dem kleinen Intervall sind die Thermokraftänderungen den Temperaturänderungen proportional.

sich, wohl infolge irgendeiner Veränderung in der Apparatur, etwas andere Absolutwerte. Aber auch diese Meßpunkte bilden eine geschlossene Kurve, die 0,1% höher als die in Fig. 4 eingezeichnete Kurve Ni II liegt.

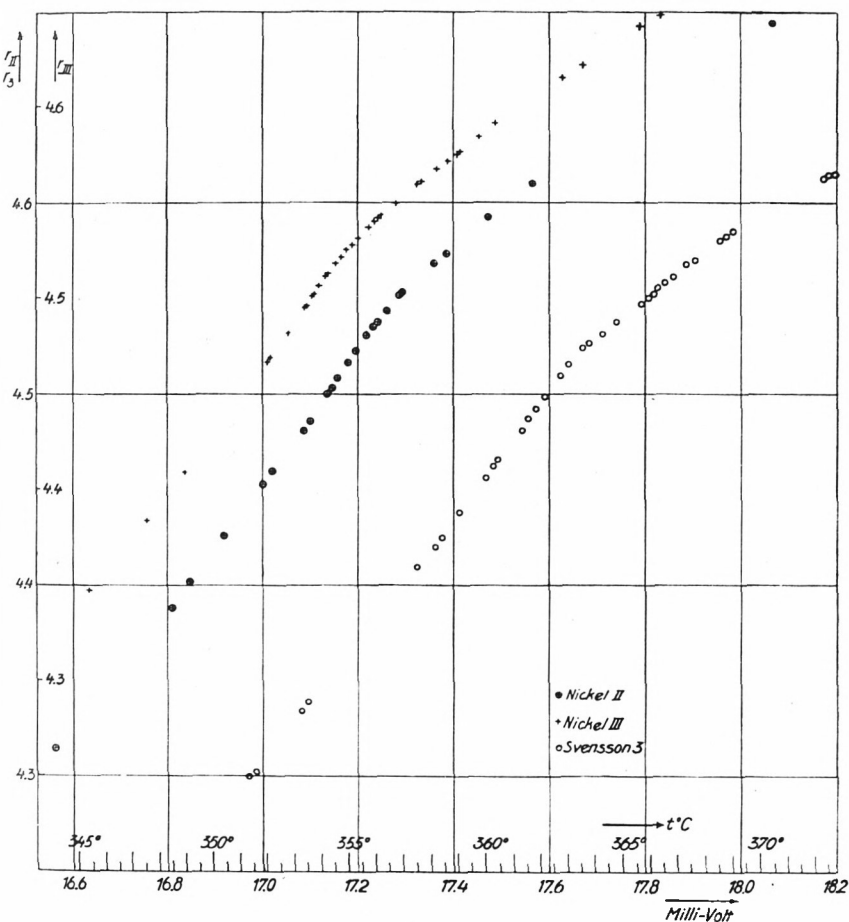


Fig. 4. Verlauf der Widerstandskurve am Curiepunkt.

Bei Ni III ist je eine Meßreihe bei steigender und fallender Temperatur im kritischen Gebiet gemacht worden. Die bei fallender Temperatur gemessenen r -Werte liegen alle um ungefähr 0,01% höher als die bei steigender Temperatur gemessenen. Es

Tabelle XI.

Differentielle Widerstandsänderung mit der Temperatur
für Ni III.

Meßpunkt Nr.		$\Delta R = R_b - R_{a_{\Omega}}$	ΔE mVolt	Mittlere Temperatur E Mittel mVolt	$\frac{\Delta R}{\Delta E}$	$\frac{\Delta r}{\Delta t} \cdot 10^3$
a	b					
2	3	0,0532	0,123	16,695	0,433	17,06
3	4	361	0,080	16,797	0,452	17,81
4	5	839	0,174	16,924	0,482	19,00
5	6	214	0,042	17,032	0,510	20,10
6	8	298	0,056	17,081	0,532	20,97
7	8	090	0,016	17,101	0,562	22,15
8	9	153	0,029	17,123	0,528	20,81
9	10	125	0,027	17,152	0,463	18,25
10	11	086	0,021	17,175	0,409	16,12
11	12	053	0,014	17,193	0,379	14,94
12	13	085	0,023	17,211	0,370	14,58
13	14	086	0,026	17,236	0,331	13,04
14	15	096	0,031	17,264	0,310	12,22
15	16	161	0,054	17,317	0,298	11,74
17	18	053	0,020	17,397	0,265	10,44
19	18	111	0,042	17,386	0,264	10,40
20	19	123	0,042	17,344	0,293	11,55
21	20	254	0,079	17,284	0,322	12,69
22	20	284	0,089	17,277	0,319	12,59
23	22	161	0,047	17,212	0,343	13,52
24	23	048	0,011	17,181	0,436	17,18
25	24	105	0,023	17,164	0,457	18,01
27	25	167	0,035	17,136	0,477	18,80
27	26	067	0,014	17,125	0,478	18,84
28	27	075	0,013	17,111	0,576	22,70
29	28	090	0,016	17,097	0,562	22,15
30	29	375	0,073	17,052	0,514	20,26

ist sehr fraglich, ob dieser kleine Unterschied als Temperaturhysterese des Widerstandes zu deuten ist.

Aus den beiden Kurven in Fig. 4 haben wir mittels des Tangentenspiegels die in Fig. 5 dargestellten Werte für die Steigung der beiden Widerstandskurven gewonnen. Daneben sind für Ni III die unmittelbar aus den Meßpunkten nach Tab. XI

berechneten Differenzenquotienten eingetragen. Diese Werte zeigen denselben Verlauf, sind jedoch mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Dies ist vor allem durch die sehr kleinen Widerstands- und Temperaturdifferenzen (0,1–0,5°) bedingt, die einen großen relativen Fehler aufweisen.

Der C.-P. von Ni III (C.-P. III = 353,8° C) liegt etwas tiefer als der von Ni II (C.-P. II = 354,9° C). In ihrem Verlauf, vor

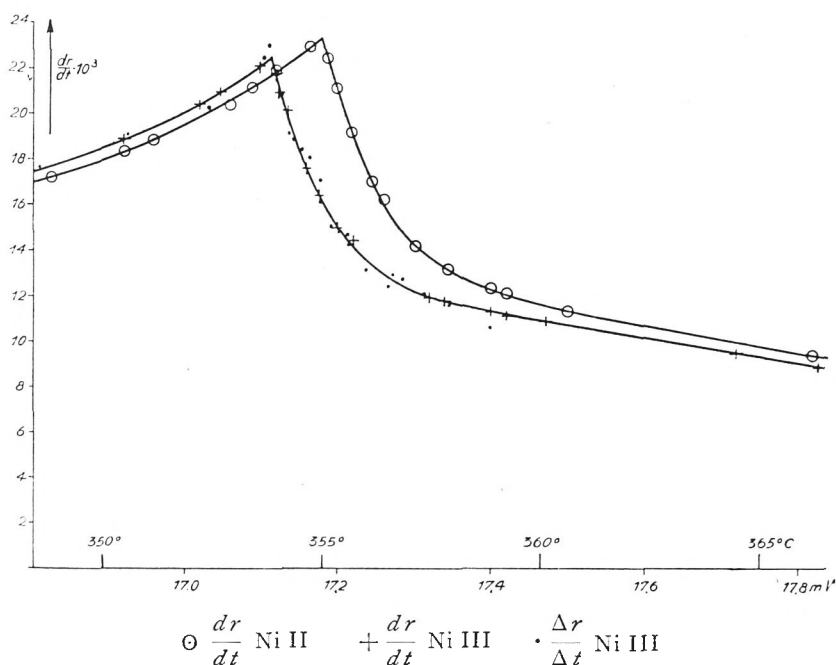


Fig. 5. Differentielle Widerstandsänderung in der Umgebung des C.-P. für Ni II und Ni III. (○ Ni II und + Ni III sind mit dem Tangentenspiegel gewonnen. · Differenzenquotienten aus den Messungen an Ni III).

allem auch in bezug auf den Abfall oberhalb des C.-P., unterscheiden sich jedoch die beiden Kurven in Fig. 5 in keiner Weise. Insbesondere ist kein senkrechter Abfall der Kurven zu beobachten. Daß ein solcher durch einen Temperaturgradienten im untersuchten Ni-Draht verwischt wurde, ist nicht möglich. Wenn nämlich bei den Messungen ein Einfluß eines Temperaturgra-

dienten auf die Kurvenform vorhanden wäre, könnte dieser bei den mit ganz verschiedenen Anordnungen untersuchten Proben Ni II und Ni III nicht vollkommen gleich sein. Die Anordnungen sind so getroffen, daß, falls bei Ni II ein kleiner Temperaturgradient vorhanden ist, dieser bei dem auf ganz engem Raum angeordneten Ni III sicher noch um vieles kleiner sein mußte.

Die Kurven in Fig. 5 sind lediglich um eine bestimmte Temperaturdifferenz gegeneinander verschoben und haben genau die gleiche Form oberhalb des C.-P. Alle Meßpunkte zeigen eine stetige Änderung der Werte $\frac{dr}{dt}$ und damit einen endlichen

Krümmungsradius der Widerstandskurve, also keinen Knick. Falls es eine Unstetigkeit der Tangentenwerte gibt, ist diese kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$. Dies bedingt bei einer Steigung der (r, T) -Kurve (Fig. 2) von 50 bis 60° Tangentenwinkel gegen die Temperaturachse eine Änderung des Neigungswinkels der Tangente um ungefähr 1 Grad (Winkelgrad). Ein Knick der Widerstandskurve kann also höchstens eine plötzliche Veränderung der Kurventangente um 1 Grad aufweisen, dies kann jedoch bei der an sich starken Krümmung der Kurve selbst auf einer großen Zeichnung mit dem Auge nicht mehr als Knick erkannt werden.

Der von Svensson beobachtete scharfe Knick kann also von uns nicht nachgewiesen werden. Wir haben eine Kurve (Nr. 3) aus Svenssons Arbeit in Fig. 4 mit eingezeichnet. Seine Kurven zeigen, obwohl mit demselben Material und derselben Apparatur gewonnen, eine große Mannigfaltigkeit von Formen. Zum Teil weisen sie einen scharfen, zum Teil gar keinen Knick auf.¹ Auch unterscheiden sich die Absolutwerte der in den Kurven dargestellten Werte von $\rho_0 \cdot r$ bei gleicher Temperatur bis zu 0,7%. Diese und andere Ungenauigkeiten sind wohl durch den Temperaturgang bedingt. Svensson mißt bei einer zeitlichen Temperaturänderung in der Probe von 0,4° pro Minute.

Da Svensson keine Zahlenwerte angibt, haben wir die Werte einer photographischen Vergrößerung seiner Kurve entnommen²

¹ Kurve Nr. 3 zeigt ein Mittel zwischen Kurven mit extrem scharfem Knick und solchen ohne Knick.

² Dieses Verfahren hat vielleicht zu einzelnen kleinen Änderungen von Meßpunkten geführt. Zum Vergleich mit unseren Kurven kommt es jedoch

und durch einen ρ_0 -Wert dividiert, der die Größe r am C.-P. mit unserem — und damit auch mit Holborns — Wert zur Übereinstimmung bringt. Der hierfür nötige Wert des spezifischen Widerstandes ($\rho_0 = 6,27 \cdot 10^{-6}$) entspricht dem Wert für ein sehr reines Material.

Einen ρ_0 -Wert für Holborns reines Nickel IIIB erhält man aus Messungen von Fleming,¹ der den spezifischen Widerstand ($\rho_0 = 6,935 \cdot 10^{-6}$) und den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes am gleichen Material gemessen hat. Zur Reduktion seines r_{100} -Wertes (1,618) auf den Wert $r_{100} = 1,675$ (Holborn IIIB) ist die Größe $\lambda = 8,45 \cdot 10^{-2}$ notwendig. Mit diesem λ -Wert erhält man den spezifischen Widerstand für Holborns Probe IIIB zu $\rho_0 = 6,28 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

Tabelle XII.

$t^\circ \text{C}$	100	200	300	400	500
Svensson beob.	1,62	2,36	3,41	4,61	5,23
Svensson red.	1,67	2,48	3,62	4,93	5,60
Holborn IIIB	1,68	2,54	3,67	4,93	5,50

Svenssons ($\rho_0 \cdot r, T$)-Kurve für einen größeren Bereich zeigt jedoch an der Stelle 0°C , wo also $r = 1$ ist, einen größeren Wert ($\rho_0 = 6,7 \cdot 10^{-6}$), was durch die Verunreinigung seines Materials (0,102% Fe und Mg + Ca + Cu + Si = 0,036%) bedingt ist. Entsprechend sind die r -Werte, die man aus Svenssons Kurve entnehmen kann (Tab. XII) sehr klein.

Die Svenssonschen r -Werte lassen sich durch Reduktion mit $\rho = 8,10 \cdot 10^{-2}$ auf Holborns Wert zurückführen (vgl. Tab. XII). Mit demselben λ -Wert erhält man $\rho_0 \text{ red} = 6,2 \cdot 10^{-6}$ entsprechend dem Holbornschen ρ_0 -Wert. Also auch hier gelingt es mittels der Matthiessenschen Regel, die Werte annähernd in Übereinstimmung zu bringen.

Auffallend ist, daß trotz der Verunreinigung des Materials Svenssons Produkt $\rho_0 \cdot r$ am C.-P. einen dem reinen Material

mehr auf den allgemeinen Verlauf an, der sicher gewahrt wurde. Wegen der genauen „Knickform“ müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

¹ J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. 66, 50 (1900).

entsprechenden Wert zeigt; denn durch Division mit unserem r -Wert ergibt sich, wie oben gezeigt wurde, der ρ_0 -Wert für ein reines Material. Dies ist durch die Unabhängigkeit der Größe $\rho_0 \cdot r$ von der Verunreinigung auf Grund der Matthiessenschen Regel bedingt. Sobald nämlich r wesentlich größer als 1 ist, also für genügend hohe Temperaturen, ist das Produkt $\rho_0 \cdot r$ viel weniger von der Reinheit des Materials abhängig als die Größen r und ρ_0 einzeln.

Svenssons Meßpunkte (Fig. 4) zeigen das nämliche Verhalten wie unsere Kurven Ni II und Ni III. Allerdings zeigt sich bei uns nicht der in einigen seiner Kurven vorhandene und von ihm als besonders charakteristisch angesehene Knick, der zum Teil so aussieht, daß nach der unstetigen Änderung der Tangentenrichtung die Kurve zunächst noch konvex gegen die Temperaturachse bleibt und erst später (einige Grad über dem C.-P.) durch einen Wendepunkt zum konkaven Verlauf übergeht.

Außerdem liegt der C.-P. bei Svenssons Messungen um ungefähr 8° höher (bei 363°C), was vielleicht durch den relativ hohen Eisengehalt seiner Probe bedingt ist. Er definiert den C.-P. durch die Knickstelle, d. h. durch die Stelle stärkster Krümmung, was nach Ausweis der Fig. 5 keine so große Veränderung in der Lage des C.-P. bedingen kann.

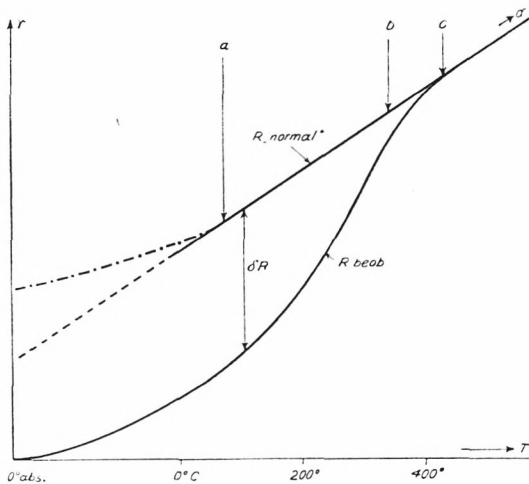
III. Der experimentell bestimmte Zusammenhang zwischen der R, T -Kurve und der spontanen Magnetisierung.

Zur Deutung der Anomalie der Widerstandskurve im Bereich der spontanen Magnetisierung¹ war angenommen worden, daß — von höheren Temperaturen kommend — mit dem Auftreten der spontanen Magnetisierung, also der Ordnung inner-

¹ W. Gerlach, Z. f. Phys. 59, 847 (1929). — Die gleiche Anomalie wurde auch bei dem Emissionsvermögen für lange Wellen beobachtet, vgl. W. Gerlach, Ann. d. Phys. 25, 209 (1936). Für diese gelten dieselben Betrachtungen, die in diesem Teil und in Teil V bezüglich Widerstand, spontaner Magnetisierung und Curiepunkt entwickelt werden. Nur erlaubt die Schwierigkeit von Strahlungsmessungen nicht die gleiche Genauigkeit zu erhalten, wie sie bei Widerstandsmessungen möglich ist.

halb der Elementarbereiche, eine Verkleinerung des Widerstandes einhergeht (vgl. die schematische Figur 6). Man nimmt also an, daß der angenähert lineare Verlauf von R mit T oberhalb 400°C sich ohne Auftreten spontaner Magnetisierung auch nach tieferen Temperaturen zu fortsetzen würde; die Differenz dieses extrapolierten „normalen“ Widerstandes und des beobachteten Widerstandes $R_{\text{normal}} - R_{\text{beob}} = \delta R$ soll dann eine temperaturunabhängige Funktion der spontanen Magnetisierung σ_0 sein:

$$\frac{\delta R}{R_0} = b \sigma_0^2.$$



- geradelinige Extrapolation von R_{normal}
- · - · - R_{normal} entsprechend $\delta R_T \sim \sigma_0^2 T$ (vgl. Teil IV)
- $a-b$ und $c-d$: Bereiche der Gültigkeit des $b\sigma^2$ -Gesetzes

Fig. 6. Widerstand als Funktion der Temperatur (schematisch).

Die Magnetisierung ist in Gauß je Gramm (spezifische Magnetisierung) ausgedrückt. Diese Beziehung ist bei allen gemessenen Drähten gefunden worden, die Konstante b war aber materialabhängig. Diese Materialabhängigkeit von b verschwindet nun, wenn man die reduzierte Widerstandskurve zugrunde legt, d. h. statt des gemessenen Widerstandes $R_{0^{\circ}\text{C}}$ den um den Zu-

satzwiderstand Z verminderten Wert $R_{0\text{red}}$ in die obige Formel einsetzt:

$$b_{\text{red}} = \frac{\delta R}{R_{0\text{red}} \cdot \sigma_0^2}.$$

Die Werte der Tab. XIII geben die Konstante b bzw. b_{red} aus dem angegebenen Temperaturintervall; die mit (x) bezeichneten Zahlen stammen aus Messungen, bei welchen gleichzeitig R und σ_0 gemessen wurden; bei den anderen Werten ist σ_0 aus Messungen am gleichen Material, aber anderer Probe genommen. b_{red} ergibt sich als Konstante, die unabhängig von der Temperatur und somit auch unabhängig von der Größe der spontanen Magnetisierung ist.

Tabelle XIII.

Material	Carbonyl	Mond-Ni	Ni + 0,6% Mn	Rein-nickel	Ni + 1% Mn	Elektrolyt-Ni
Temp. Ber. °C	80–320 °	100–320 °	0–300 °	0–300 °	0–300 °	0–250 °C
$b \times 10^4$	4,9	4,81	2,97	3,8	3,9	2,95
$b_{\text{red}} \times 10^4$	$4,9 \pm 2\% (x)$	$4,95 \pm 1\% (x)$	$4,78 \pm 2\% (x)$	4,6	5,0	$4,83 \pm 1,5\%$

Für zwei Messungen seien die Einzelwerte bei verschiedenen Temperaturen gegeben (Tab. XIV):

Tabelle XIV.

 b_{red}

Temperatur	Carbonyl-Ni	Nickel + 0,6% Mn
0	(4,5)	4,75
100	4,87	4,78
200	4,98	4,78
250	4,90	4,72
300	4,90	4,86
320	4,98	

Zu dem in der ersten Horizontalreihe gegebenen Temperaturbereich, in welchem die obige Beziehung mit konstantem b gilt, ist folgendes zu sagen. Die Sättigungsmagnetisierung des Mond-

nickels konnte erst ab 100°C gemessen werden, weil der Draht magnetisch besonders hart war. Für das Carbylnickel ist der b -Wert bei 0°C schon wesentlich kleiner. D. h. also, daß die extrapolierte Widerstandskurve R_{normal} unter 80°C nicht mehr geradlinig verlaufen darf; denn die gemessene Kurve hat bei $\sim 50^{\circ}\text{C}$ die gleiche Neigung wie die extrapolierte Gerade, so daß für tiefere Temperatur δR wieder abnimmt.

Die obere Begrenzung für die Gültigkeit der $b\sigma_0^2$ -Beziehung ist durch die Annäherung an den C.-P. bedingt: die b -Werte steigen mit Annäherung an denselben ganz stark an. Hier gilt die Beziehung aber offenbar aus einem prinzipiellen Grund nicht mehr, wie in Teil V näher gezeigt wird.

Der folgende Teil IV liefert eine weitere Diskussion dieser Beziehung im Zusammenhang mit Versuchen, die ferromagnetische Anomalie des Widerstandes physikalisch zu deuten.

IV. Diskussion der ferromagnetischen Widerstandsanomalie.

a) Die Boreliussche Deutung der Widerstandsanomalie

Borelius¹ hat statt der bisher von uns benutzten Beziehung für die magnetische Anomalie des Widerstandes eine andere vorgeschlagen, nämlich

$$\text{statt } R = R_{\text{normal}} - b\sigma_0^2 \quad (\text{I})$$

$$R = R_{\text{red}} + c(\sigma_{00}^2 - \sigma_0^2) \quad (\text{II})$$

Dies erscheint zunächst als eine formale Änderung, da (I) und (II) sich nur durch das temperaturunabhängige Glied $c\sigma_{00}^2$ unterscheiden. Physikalisch unterscheidet sich die Auffassung von Borelius von der unsrigen dadurch, daß wir annahmen, bei der Entstehung der spontanen Magnetisierung unterhalb des C.-P. trete eine anomale Widerstandsabnahme ein, indem der magnetischen Ordnung eine erhöhte Leitfähigkeit zukomme;² ober-

¹ G. Borelius, Ann. d. Phys. 8, 261 (1931).

² Auf Grund auch anderer Ähnlichkeiten (spez. Wärme; Aufhebung durch Magnetisierung; neuerdings Wärmetönung bei der Magnetisierung) sprachen wir von „Supraleitfähigkeit“.

halb des C.-P. aber sollte der Widerstand von Nickel normal wie der aller anderen Metalle von der Temperatur abhängen. — Im Gegensatz hierzu sagt Borelius: bei tiefer Temperatur ist der Widerstand von Nickel normal, mit der infolge Temperatursteigerung abnehmenden spontanen Magnetisierung („Abmagnetisierung“) tritt eine anomale Widerstandszunahme ein. Diese Verminderung der Leitfähigkeit bei Annäherung an den C.-P. sei vergleichbar dem Zusatzwiderstand beim Übergang der Mischkristalle aus der geordneten in die ungeordnete Atomverteilung.¹

Unserer Annahme, daß der Widerstand von Nickel oberhalb des C.P. „normal“ sei, steht die Tatsache entgegen, daß die Extrapolation der R , T -Kurve von oberhalb 400^0 nach tieferen Temperaturen zu einem unverständlich hohen Restwiderstand führen würde, wobei insbesondere noch zu beachten ist, daß bei Gültigkeit der Beziehung (I) diese extrapolierte „normale“ R , T -Kurve in der Gegend von 60^0 eine starke Richtungsänderung erfahren müßte (vgl. die strich-punktierte Kurve in Fig. 6); denn von 0^0 C bis zu 0^0 abs. nimmt σ_0^2 um mehr als 12% noch zu, davon in den letzten 100^0 über dem absoluten Nullpunkt kaum mehr 1%: d. h. die „normale“ Kurve müßte unter 0^0 C mehr und mehr der beobachteten R , T -Kurve parallel gehen.

Demgegenüber betont Borelius den Vorteil seiner Darstellungsweise damit, daß der beobachtete Widerstand von Nickel bei tiefen Temperaturen — solange als die spontane Magnetisierung sich praktisch nicht mit der Temperatur ändert — die gleiche Temperaturabhängigkeit zeige wie andere Metalle (z. B. Pt, Cu). Im Gebiet der abnehmenden Magnetisierung soll gemäß der Formel (II) sich ein „reduzierter Widerstand“ berechnen lassen, welcher linear mit der Temperatur ansteigt:

$$R_{\text{red}} = R_{\text{beob}} - C(\sigma_{00}^2 - \sigma_{0T}^2) = A + B \cdot T.$$

Dieser Widerstand R_{red} soll wie die Widerstände anderer Metalle der Beziehung

$$\frac{R_T}{R_0} = F\left(\frac{T}{\Theta}\right) = -0,17 \frac{T}{\Theta}$$

¹ Nach C. H. Johansson, Ann. d. Phys. 84, 976 (1927).

genügen von $\frac{T}{\Theta} = 0$ bis $\frac{T}{\Theta} = 2$; als charakteristische Tempera-

tur Θ nimmt Borelius den Simonschen Wert $\Theta = 370^\circ$ abs.; mit den Meißnerschen Werten,¹ die aus Widerstandsmessungen ermittelt sind (z. B. für Ni $\Theta = 472^\circ$ abs.), wird die Übereinstimmung allerdings schlechter. Jedoch trifft dies nicht die Hauptsache.

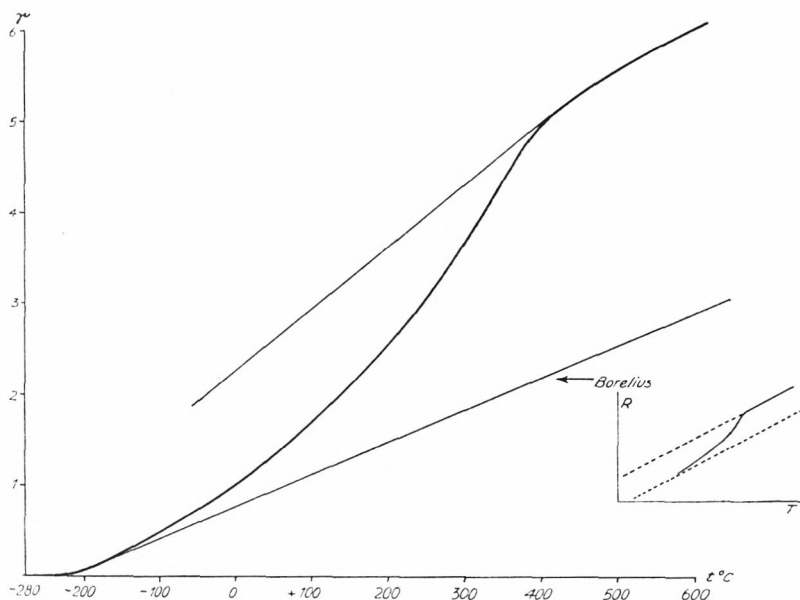


Fig. 7. Beobachtete r -Kurve. „Reduzierte“ Kurve nach Borelius. Nebenzeichnung: Darstellung von Borelius in Ann. d. Phys. I. c.

Aus Borelius, l. c. Fig. 2 lassen sich die Werte a und b entnehmen, um die „reduzierte“ (r, T) -Kurve zu berechnen:

$$r_{\text{red}T} = a + b \cdot T = r_{\text{beob}T} - c(\sigma_{00}^2 - \sigma_{0T}^2)$$

$$a = -0,189; \quad b = 3,49 \cdot 10^{-3}; \quad c = 8,6 \cdot 10^{-4}.$$

Für r_{beob} sind nach Borelius die Holbornschen Werte zu setzen. In Fig. 7 haben wir die (auch unseren Beobachtungen ge-

¹ W. Meißner und B. Voigt, Ann. d. Phys. 7, 761 (1930).

mäß Teil II entsprechende) Holbornsche r -Kurve eingetragen und die nach Borelius berechneten Werte von r_{red} . Diese letzteren erfüllen nicht die Grundvoraussetzung der Borelius'schen Gleichung, daß nämlich oberhalb des C.-P., also für $\sigma_{oT}^2 = 0$, die r_{red} -Gerade parallel zu r_{beob} , und zwar verschoben um $c\sigma_{oo}^2$ verlaufen soll; vielmehr verhalten sich ihre Neigungen etwa wie 5:3. Die von Borelius gegebene schematische Figur (vgl. Nebenzeichnung in Fig. 7) entspricht also im wichtigsten Punkte nicht seiner Meinung und Rechnung.

Berechnet man aus den „Observationsgleichungen“ von Borelius entsprechend seinem Ansatz

$$r_{T_1} - c(\sigma_{oo}^2 - \sigma_{oT_1}^2) = a + b \cdot T_1$$

$$r_{T_2} - c(\sigma_{oo}^2 - \sigma_{oT_2}^2) = a + b \cdot T_2 \text{ usw.}$$

die Konstanten a , b und c , so ergeben sich unter Benutzung seiner Zahlenwerte für r_T , σ_{oo} und σ_{oT} je nach der Kombination dreier Gleichungen die folgenden Werte:

Tabelle XV.

$T_1 \ T_2$ $T_3^0 \text{ abs.}$	81 273 373	81 373 473	81 473 573	81 573 673	273 373 473	373 473 573	373 473 673
$b \cdot 10^3 \dots\dots$	3,20	3,44	3,88	4,05	3,65	4,88	4,18
$c \cdot 10^4 \dots\dots$	9,86	8,65	7,29	8,84	8,43	6,36	7,53
$a \dots\dots\dots$	-0,155	-0,174	-0,210	-0,154	-0,24	-0,563	-0,378

Die Werte a , b und c schwanken also ganz beträchtlich und systematisch mit den Temperaturen der zur Berechnung verwendeten Gleichungen. Nur die r_T -Gleichungen der tiefen Temperaturen liefern im Mittel die oben benutzten a - und b -Werte. Daß sich bei tieferen Temperaturen annähernd konstante Werte ergeben, beruht auf einem eigenartigen Zusammenhang zwischen Widerstand und Magnetisierung. Bildet¹ man nämlich für verschiedene T die Größe $r'_T = r_{Tbeob} + c\sigma_{oT}^2$ und variiert c zwischen $2 \cdot 10^{-4}$

¹ Die Magnetisierungswerte σ sind am gleichen Nickel gemessen, an dem die r -Kurve bestimmt wurde.

und $15 \cdot 10^{-4}$, so liegen die r'_T -Werte von etwa 0°C an aufwärts zunächst auf Geraden, von denen sie mit Annäherung an den C.-P. mehr oder weniger abweichen; und zwar für $c > 4,9 \cdot 10^{-4}$ nach unten, für $c < 4,9 \cdot 10^{-4}$ nach oben (vgl. Fig. 8). Für $c \approx 4,9 \cdot 10^{-4}$ ist der Temperaturbereich, in dem die r' -Werte auf einer Geraden liegen, am größten. Dieser Wert von c entspricht aber gerade dem aus der Diskussion in Teil III folgenden Wert b . Gleichzeitig zeigt nur diese (r', T) -Gerade einen Zusam-

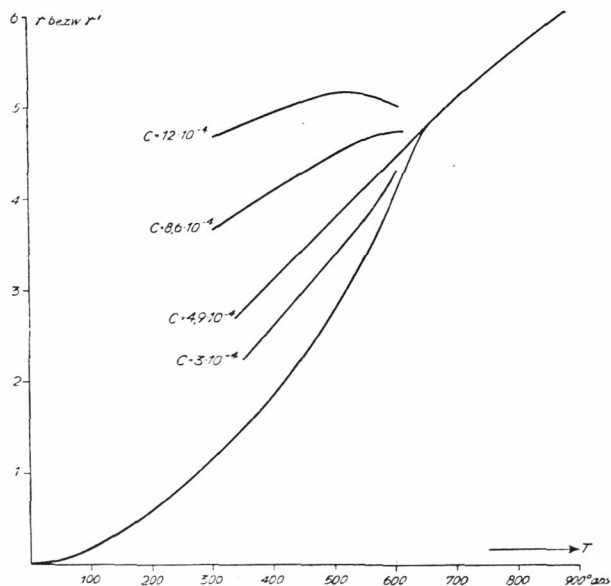


Fig. 8. Die gemessene r -Kurve von Karbonylnickel und die mit verschiedenen c -Werten berechneten Kurven $r'_T = r_T + c \sigma_{OT}^2$. „ $c = 4,9 \cdot 10^{-4}$ “ entspricht unserer Darstellung. „ $c = 8,6 \cdot 10^{-4}$ “ ist die um $c \sigma_{00}^2$ verschobene „reduzierte r -Kurve“ von Borelius.

menhang mit der gemessenen r -Kurve oberhalb des C.-P.: sie läuft nämlich in ihre Richtung ein; alle anderen r' -Kurven mit anderen c -Werten haben aber keine einfache Beziehung mehr zu dem Temperaturverlauf der gemessenen Werte oberhalb des C.-P.

Aus den „Observationsgleichungen“ nach Borelius kann also gar keine eindeutig festgelegte Gerade für r red gewonnen wer-

den, ohne noch eine neue Bedingung hinzuzunehmen.¹ Benutzt man zur Berechnung von a , b und c — vgl. Tab. XV — die Gleichung für 81^0 abs., unter der Annahme, daß bei dieser Temperatur die maximale Sättigung σ_{00} erreicht ist, so legt man den Anfang der r -red-Kurve durch die Bedingung $r_{81} = r_{\text{red } 81}$ fest. Diese Gerade erfüllt dann zwar angenähert mit $c = 8,6 \cdot 10^{-4}$ zwischen -192^0 und $\sim 250^0$ C die beiden Boreliusschen Annahmen (nämlich Gleichung (II) und die Darstellbarkeit in $\frac{r_T}{r_\theta} = -0,17 + 1,17 \frac{T}{\theta}$), aber nicht mehr die Grundforderung, daß sie oberhalb des C.-P. der gemessenen r -Kurve im Abstand $c \cdot \sigma_{00}^2$ parallel läuft. Auch unterhalb 81^0 abs. erfüllt sie nicht mehr die Gleichung II.

b) Die normale r , T -Kurve von Nickel

Unter „normale“ r , T -Kurve wollen wir die Widerstandskurve verstehen, welche Nickel hätte, wenn nicht unter $\sim 400^0$ C spontane Magnetisierung aufträte.

Bisher wurde zur Diskussion der Beziehung zwischen Widerstand und spontaner Magnetisierung angenommen, daß die RT -Kurve oberhalb 400^0 linear verläuft und daß somit auch ihre rückwärtige Verlängerung, die „normale“ R -Kurve, gerade ist. Die Präzisionsmessungen aus Teil II haben aber gezeigt, daß die RT -Kurve zwischen 400 und 600^0 eine gleichmäßige, gegen die T -Achse konkave Krümmung aufweist. Extrapoliert man diese gekrümmte Kurve nach formelmäßiger Darstellung zu tiefen Temperaturen, so erhält man eine „extrapolierte“ R , T -Kurve, welche die T -Achse bei sehr tiefen Temperaturen² schneidet.

¹ Die Bestimmung der Größen a , b und c aus 3 Observationsgleichungen bedeutet, daß man eine Größe c sucht, für die $r_{\text{beob}} + c \cdot \sigma_0^2$ eine Gerade ist. Da man jedoch mit sehr verschiedenen c -Werten stets eine Gerade erhält, ist die Lösung der Observationsgleichungen nicht eindeutig.

² Wegen des großen Extrapolationsbereichs läßt sich nur diese qualitative Aussage machen. Der Schnittpunkt kann als zwischen 0^0 abs. und 50^0 abs. liegend geschätzt werden. Selbstverständlich wird auch die extrapolierte r -Kurve genau wie die Pd -Kurve bei sehr tiefer Temperatur mit horizontaler Tangente in die T -Achse einlaufen.

Diese *R*extrapol.-Kurve stimmt im ganzen Bereich mit dem Verlauf der Palladiumkurve überein, wie der Vergleich der r -Werte in Tab. XVI zeigt.

Tabelle XVI.

$t^{\circ}\text{C}$	-78	0	100	200	300	400	500
<i>R</i> extrapol. . .	1,51	2,15	2,93	3,65	4,32	4,92	5,48
r extrapol. . .	0,70	1,0	1,36	1,70	2,02	2,30	2,56
r Palladium .	0,69	1,0	1,38	1,73	2,06	2,36	2,64

In Tab. XVI bedeuten *R*extrapol. die Werte der extrapolierten *R*-Kurve im r , T -Diagramm des Nickels ($r = 1$ für 0°C) und r extrapol. die r -Werte dieser extrapolierten *R*-Kurve, indem wieder *R*extrapol. bei $0^{\circ}\text{C} = 1$ gesetzt ist. Die zugehörigen Werte des spezifischen Widerstandes sind

$$\begin{aligned}\rho \text{ Nickel} &= 0,062, \\ \rho \text{ Nickel „normal“} &= 0,13 \\ \rho Pd &= 0,097.\end{aligned}$$

Diese „extrapolierte“ oder „normale“ Nickelwiderstandskurve entspricht also durchaus der Widerstandskurve des Palladiums; wir nehmen daher an, daß die r , T -Kurve des Ni im ganzen Temperaturbereich der des Palladiums entsprechen würde, wenn nicht unterhalb 400° die spontane Magnetisierung aufträte, und daß durch die spontane Magnetisierung der Widerstand herabgesetzt wird.¹

Ebenso wie bei der früheren geradlinigen Extrapolation hört bei dieser gekrümmten Extrapolation der Zusammenhang zwischen δR und σ^2 zwischen 100° und 0°C auf.² Während wir oben (vgl. Fig. 6) annehmen mußten, daß die extrapolierte Kurve

¹ Eine Kurve, welche die r -Werte des Palladiums liefert, und außerdem die Boreliussche Bedingung (II.), d. h. Parallelität zur gemessenen Kurve oberhalb 400°C erfüllt, gibt es nicht.

² Die Krümmung der extrapolierten Kurve ist so schwach, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit mit der früher angenommenen Geraden zwischen ~ 100 und 400° zusammenfällt.

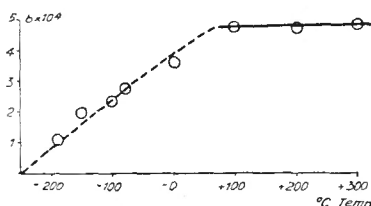
von diesem Bereich bis zu Null gegen die T -Achse konvex verläuft, müssen wir jetzt annehmen, daß die Größe b temperaturabhängig wird.

Berechnet man b aus dem extrapolierten Widerstand (unter der Annahme, daß auch unter 0° dieser der Pd -Kurve entspricht), so erhält man die Werte der Tab. XVII für

$$\frac{\delta r_T}{\sigma_{0T}^2} = \frac{R \text{ extrapol. } - r_{\text{Ni beob.}}}{\sigma_{0T}^2} = b_T.$$

Tabelle XVII.

$^\circ\text{C Temp.}$	-192°	-150°	-100°	-78°	0	100	200	300	400
$r_{\text{Ni beob.}}$	0,116	0,22	0,46	0,58	1	1,67	2,54	3,67	4,92
$R \text{ extrapol.}$	0,51	0,89	1,32	1,51	2,15	2,93	3,65	4,32	4,92
$b \cdot 10^4$	1,1	2,0	2,4	2,8	3,6	4,8	4,70	4,92	

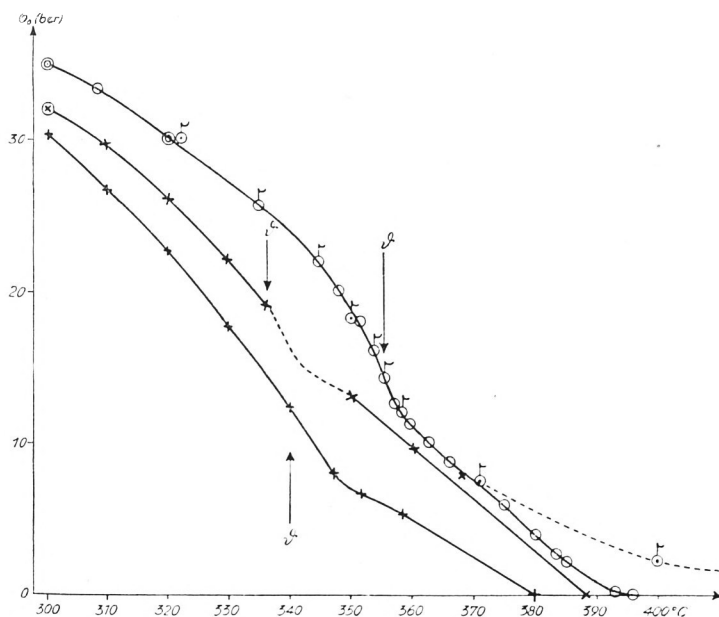
Fig. 9. Die b -Werte aus der gemessenen extrapolierten r -Kurve.

Oberhalb 60° ist b_T innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von T , unterhalb 60° in erster Annäherung linear mit T fallend; bei $\sim -250^\circ$, bei welcher Temperatur die r - und R -Kurve sich nahe bei $r = 0$ treffen, wird $b = 0$ (Fig. 9).

Über einen Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Widerstand bzw. b wird in einer späteren Arbeit berichtet werden. Für die physikalische Bedeutung der extrapolierten Kurve spricht die Tatsache, daß ihre r -Werte mit der spezifischen Wärme C des Nickels nach Abzug der ferromagnetischen Anomalie die Grüneisensche Beziehung $CT = A \cdot r$ mit dem A -Wert anderer Metalle liefern.

V. Widerstand und Curiepunkt.

Rechnet man mit den bei tieferen Temperaturen ermittelten b -Werten die Magnetisierungswerte oberhalb $\sim 320^{\circ}\text{C}$ aus, so bekommt man um so stärkere Überschreitungen der etwa magnetisch ermittelten Werte, je mehr sich die Meßtemperatur dem C.-P. nähert. Aber auch oberhalb des (etwa magnetocalorisch nach der Anweisung von P. Weiß definierten) Curiepunktes



$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{\delta R}{R_{0\text{red}} \cdot b}}$$

⊙	Carbonyl-Nickel I	355,5° C
⊕	Carbonyl-Nickel II	354,9° C
×	Nickel + $\sim 0,8\%$ Mn	336° C
+	Elektrolyt-Nickel	340° C
⊙	Magnetische Messung	

Fig. 10. Spontane Magnetisierung unterhalb und oberhalb C.-P.

liefert diese Berechnung noch eine spontane Magnetisierung. Denn die R , T -Kurve zeigt hier noch, wie in Teil II, besonders Fig. 4 gezeigt, eine erheblich anomale Form, sie ist stark gekrümmt bis zu 50°C und mehr oberhalb dieser Curietemperatur.

Die Werte $\sigma_0 = \sqrt{\frac{\delta r}{b}}$ sind in Fig. 10 für drei sehr verschiedene und für zwei Carbonylnickeldrähte als Funktion der Temperatur aufgetragen. Am sichersten ist der Verlauf der σ_0 -Kurve für das Carbonylnickel. Als ϑ ist die „Curietemperatur“ eingezeichnet, bei welcher das Maximum der $\frac{dr}{dt}$ -Kurve liegt. Die σ -Berechnung oberhalb 370° hängt wesentlich ab von der Annahme über den Verlauf der extrapolierten R -Kurve. Carbonylnickel I ist nur bis 450°C gemessen, die extrapolierte Kurve zweigt bei $\sim 400^{\circ}$ ab. Carbonylnickel II ist bis 600° gemessen, erst ab 450° ist hier die Krümmung konstant; daher liegen die σ_0 -Werte oberhalb 370° höher und gehen erst bei 450° gegen 0.

Bei der Berechnung der σ_0 -Werte aus δr und b ist angenommen, daß die innere magnetische Struktur, welche zweifellos durch den Widerstand gemessen, also durch b ausgedrückt wird, im Übergangsgebiet der Entstehung des Ferromagnetismus sich nicht ändert; daß also das Übergangsgebiet vollständig durch die wachsende spontane Magnetisierung beschrieben werden kann. Diese Annahme ist aber wahrscheinlich nicht richtig. Aus den Messungen von Weiß und Forrer über den magnetocalorischen Effekt an Nickel folgt zwingend — worauf auch Potter kürzlich hingewiesen hat —, daß die „Konstante“ des inneren Feldes (n nach Weiß gegeben durch $H_i = n \cdot \sigma$) im Übergangsgebiet sich stark ändert, und zwar mit steigender Temperatur vom C.-P. an sich fast verdoppelt und erst ungefähr 40° oberhalb C.-P. wieder temperaturunabhängig ist.¹

¹ Dies folgt aus der Neigung der Kurve des magnetocalorischen Effektes Δt gegen σ^2 , welche nach der Weißschen Theorie durch die Gleichung $\Delta t = n(\sigma^2 - \sigma_0^2)$ gegeben ist. Wird Δt und σ^2 bei verschiedenen Temperaturen gemessen, so erhält man nicht Parallele, sondern mit steigender Temperatur zunehmende Neigung. Das gleiche folgt aus unseren früheren Messungen über die Widerstandsabnahme durch wahre Magnetisierung oberhalb des Curiepunktes: vgl. W. Gerlach und E. Englert, *Nature* 128, 151 (1931), und E. Englert, *Z. f. Phys.* 74, 748 (1932).

Wir machen nun die Hypothese, daß die Widerstands-Magnetisierungs-Konstante b der Konstanten des Inneren Feldes n proportional ist:

$$(I) \quad b = \beta \cdot n,$$

worin β unabhängig von der Temperatur ist und die Beziehung zwischen Widerstand und innerer magnetischer Energie ausdrückt. Damit geht Gleichung (I) über in

$$(II) \quad \beta = \frac{\delta R}{R_0 \cdot n \sigma_0^2}.$$

Mit den von Potter aus den Messungen von Weiß und Forrer berechneten n -Werten korrigieren wir nun die aus δR berechneten σ_0 -Werte der Fig. 10¹ und nehmen als Bezugspunkt $\sigma_{0,320^\circ \text{C}}$, weil bis zu dieser Temperatur nach den Messungen der Tab. III b praktisch konstant, also n unabhängig von T ist.² Dann errechnen sich für das Carbonylnickel die niedrigeren Werte für σ_0 der Tab. V (Fig. 11).

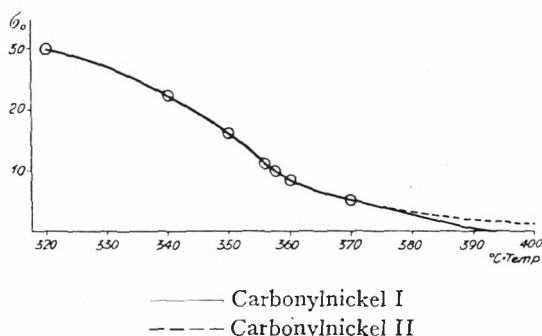


Fig. 11. σ_0 berechnet unter Berücksichtigung der Änderung von n .

¹ Hierbei ist vorausgesetzt, daß n unabhängig von σ ist, was nach Weiß' und Forrers Messungen angenommen werden kann.

² Nach Weiß und Forrer (vgl. auch H. H. Potter, l. c., Fig. 7c) nimmt n unter 320° noch langsam ab, doch muß man aus den Potterschen Messungen an Fe schließen, daß dies nicht prinzipiell der Fall ist.

Tabelle XVIII.

 σ_0 berechnet

Temperatur	aus $b = \text{const}$	aus $b = \beta \cdot n$
320 ⁰ C	30,0	30,0
340	24,0	22,3
350	19,0	16,2
356	14,0	11,0
357,5	12,5	9,6
360	11,0	8,2
370	7,5	5,0
380	4,2	2,5
390	0,8	0,4

Die spontane Magnetisierung verschwindet also mit steigender Temperatur asymptotisch.

Aus den Präzisionsmessungen in Teil II folgt, daß auch oberhalb 390⁰ die Widerstandsanomalie noch nicht verschwunden ist.¹ In diesem Temperaturbereich liefert aber weder der magneto-calorische Effekt noch die Abnahme des Widerstandes durch wahre Magnetisierung eine restliche spontane Magnetisierung. Es ist vorerst nicht zu entscheiden, ob hierfür die geringere Empfindlichkeit dieser Messungen verantwortlich ist oder ob grundsätzlich im Widerstand (und in der spezifischen Wärme) kleinere spontane Magnetisierungen sich bemerkbar machen, welche bei Messungen in starken Feldern sich nicht mehr zeigen. Auch diese σ_0 -Messungen oberhalb des C.-P. werden in einer folgenden Mitteilung mit den Anomalien der spezifischen Wärme oberhalb des C.-P. verglichen werden.

VI. Der „Curiepunkt“.

Hier soll gezeigt werden, daß das Ergebnis von Teil V, nach welchem die spontane Magnetisierung erst oberhalb 400⁰C asymptotisch verschwindet, auch aus anderen Erfahrungen geschlossen werden muß.

¹ Dasselbe gilt für die Anomalie der spezifischen Wärme: E. Ahrens, Ann. d. Phys. 21, 169 (1934): Die Anomalie der spezifischen Wärme reicht bei Carbonylnickel bis 410⁰ C (C.-P. 353⁰), bei Reinnickel bis 390⁰ (C.-P. 349,5⁰).

Der Curie-Punkt (C.-P.) eines ferromagnetischen Körpers wird bisher definiert als die Temperatur, bei welcher die spontane Magnetisierung σ_0 plötzlich verschwindet. Obwohl die Konstante n des inneren Feldes (P. Weiß) nicht Null wird, werden das „innere Feld“ $n\sigma_0$ und die ferromagnetische Energie $n\sigma_0^2$ damit Null. Diese Definition des Curiepunktes scheint uns aber durch keine einzige experimentelle Tatsache belegt zu sein. Im Gegenteil: man kann zeigen, daß oberhalb des C.-P. nicht nur noch eine beträchtliche spontane Magnetisierung vorhanden ist, sondern auch ganz normale ferromagnetische Magnetisierung auftritt.

Die Frage des plötzlichen Verschwindens der inneren magnetischen Energie ist einmal kurz von E. Lapp¹ diskutiert worden: sie fand, daß der Übergang der spezifischen Wärme vom Maximum zum normalen Wert oberhalb des C.-P. nicht sprunghaft vor sich geht, sondern sich auf ein gewisses Temperaturintervall erstreckt. Da sie an der Existenz der oben definierten scharfen Curie-Temperatur von etwa 356° C festhielt,¹ mußte sie dieses Ergebnis ihrer Versuche durch die Annahme einer Inhomogenität des Materials deuten; sie nahm also an, daß es verschiedene Bereiche mit nicht gleich hoher Curietemperatur enthält, deren jeder allein einen scharfen Sprung in der spezifischen Wärme liefern würde. Die neuen Messungen der spezifischen Wärme von Ahrens² sowie besonders die Messungen des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zeigen aber, daß die ferromagnetische Anomalie in beiden Eigenschaften bei nur genügend genauer Messung keine Unstetigkeit am C.-P. zeigt und sich noch bis 400° C und darüber bemerkbar macht. Um einen so weiten Übergangsbereich durch Inhomogenitäten zu deuten, müßte ein Anhaltspunkt dafür vorhanden sein, daß entweder dem reinen oder dem verunreinigten oder schließlich dem mechanisch irgendwie verspannten Nickel ein C.-P. von mindestens 400° zuzuordnen wäre. Wir haben daher sehr verschiedene Nickelsorten untersucht, bei welchen das Maximum der spezifischen Wärme und das Maximum des Temperaturkoeffizienten des Wi-

¹ E. Lapp, Ann. de phys. 12, 442 (1929); der gemessene C.-P. ist 353°.

² E. Ahrens, Ann. d. Phys. 21, 169 (1934). Vgl. auch H. H. Potter, Proc. Roy. Soc. A. 112, 157 (1926).

derstandes zwischen etwa 330° und 358° C lag: einen höheren C.-P. fanden wir auch bei spektral reinem Nickel nicht, alle Verunreinigungen, besonders Kupfer und Mangan in kleinen Mengen, setzten den C.-P. herab. Mechanische Beanspruchung, und zwar sowohl elastische Verspannung bis zur Grenze als auch 80% Kaltbearbeitung, beeinflussten den C.-P. nicht nachweisbar (Englert¹). Stets zeigte sich ein allmähliches Verschwinden der ferromagnetischen Anomalie, also ein allmähliches Verschwinden der magnetischen Energie und damit der spontanen Magnetisierung.

Daß über diese Tatsache so lange Unklarheit herrschen konnte, hat seinen Grund wesentlich in dem Umstand, daß eine direkte Messung der spontanen Magnetisierung σ_0 mit magnetischen Methoden bis heute nicht möglich ist. σ_0 ist gleich der magnetischen Sättigung bei der betreffenden Meßtemperatur; mit steigender Feldstärke wird jedoch niemals eine Sättigung beobachtet, vielmehr steigt die Magnetisierung zwar langsam, aber stetig immer weiter, weil sich eine „wahre“ Magnetisierung, eine Vergrößerung der spontanen Magnetisierung, durch sehr hohe Felder überlagert.

Man ist daher auf indirekte Messungen der spontanen Magnetisierung angewiesen, d. h. auf die Untersuchung solcher Eigenschaften der Ferromagnetika, die sich auf Grund ihrer spontanen inneren Magnetisierung von den gleichen Eigenschaften anderer Metalle unterscheiden. Bei der Temperatur, bei welcher diese Unterschiede verschwinden, ist auch die spontane Magnetisierung verschwunden.

Die erste indirekte Methode zur Bestimmung der spontanen Magnetisierung ist die Messung des magnetocalorischen Effektes. Weiß und Forrer² haben gezeigt, daß diese Temperaturerhöhung Δt aus thermodynamischen Gründen mit der die spontane Magnetisierung σ_0 überschreitenden „wahren“ Magnetisierung σ verbunden ist gemäß

$$\Delta t = \text{prop. } n (\sigma^2 - \sigma_0^2).$$

¹ E. Englert, Z. f. Phys. 97, 94 (1935).

² P. Weiß und R. Forrer, Ann. de phys. 5, 153 (1926).

Mißt man also Δt als Funktion von σ^2 , so liefert die Neigung der Geraden n , der Abszissenabschnitt σ_0^2 . Wenn die spontane Magnetisierung verschwunden ist, geht die Gerade durch den Nullpunkt. Weiß und Forrer finden experimentell, daß letzteres erst bei $>12^\circ$ oberhalb des von ihnen als scharf angenommenen C.-P. eintritt, legen aber diesem Umstand keine Bedeutung bei; sie halten dies für ein „Übergangsgebiet“ vom Gültigkeitsbereich der Formel $n(\sigma^2 - \sigma_0^2)$ zu dem der Beziehung $n\sigma^2$. Einen „Übergangsbereich“ läßt eine solche Beziehung aber nicht zu: entweder ist $\sigma_0 = 0$ oder es ist nicht gleich Null. Mit dem magneto-calorischen Effekt wird also spontane Magnetisierung oberhalb des „C.-P.“ festgestellt. Potter¹ hat bewiesen, daß Eisen und auch ein Eisenkristall das gleiche Ergebnis liefern.

Die zweite indirekte Methode liefert die spezifische Wärme: aus ihr folgt ein Verschwinden der spontanen Magnetisierung erst wesentlich oberhalb des C.-P.

Die dritte Methode besteht in der Messung des elektrischen Widerstandes (s. Teil V).

Als vierte Methode zur Ermittlung von σ_0 hat sich die Messung des Emissionsvermögens² für lange Wellen als brauchbar erwiesen. Dieses zeigt die gleiche Anomalie wie der Widerstand bis $\sim 400^\circ$ C.

Die fünfte Methode ist durch die Messung der Widerstandsabnahme ΔR von Nickel in starken Feldern oberhalb des C.-P. gegeben. Solange noch eine spontane Magnetisierung vorhanden ist, gilt

$$\text{statt: } \Delta R = c \cdot \sigma^2: \quad \Delta R = c (\sigma^2 - \sigma_0^2).$$

Nach diesen Messungen (Gerlach und Englert l. c.) ist eine spontane Magnetisierung (und auch eine normale ferromagnetische Magnetisierung, s. u.) bis zu $>7^\circ$ oberhalb des C.-P. nachweisbar.

Als sechste Methode kann die Weißsche Bestimmung der $\frac{H}{T}$ -Kurve für konstantes σ als Funktion von T angesehen wer-

¹ H. H. Potter, Proc. Roy. Soc. A. 146, 362 (1934).

² W. Gerlach, Ann. d. Phys. 25, 209 (1936).

den, obwohl diese wohl theoretisch noch nicht sehr übersichtlich ist; aber hiervon abgesehen, liefern auch diese Versuche ein Verschwinden der spontanen Magnetisierung erst wesentlich oberhalb des C.-P.

In Fig. 12 sind die aus den verschiedenen Versuchen ermittelten Werte für σ_0 unterhalb und oberhalb des C.-P. zusammengestellt. Alle Messungen sind auf den gleichen C.-P. reduziert.

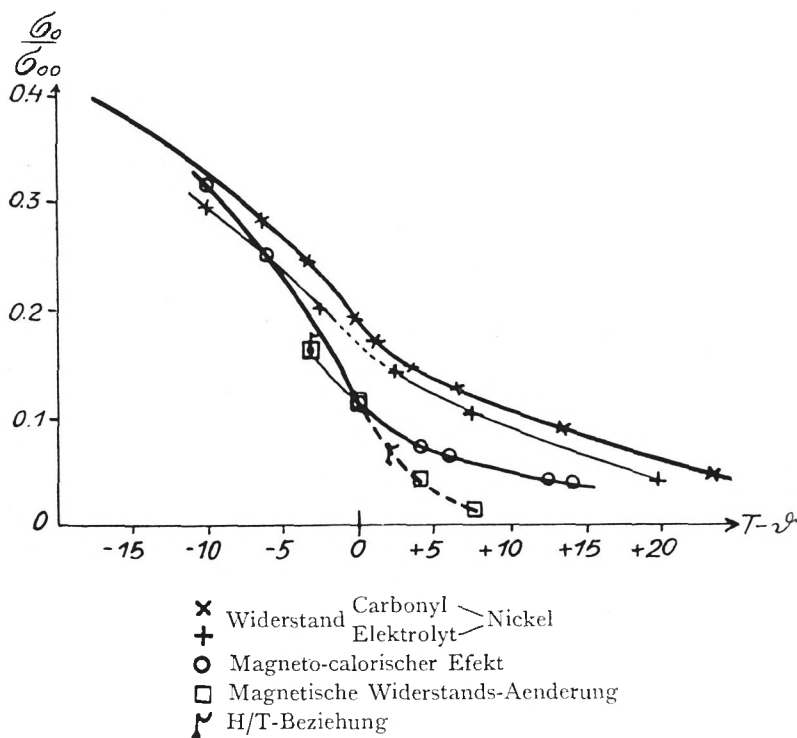


Fig. 12. Berechnete spontane Magnetisierung oberhalb C.-P.

Als C.-P. ist hierbei die Temperatur genommen, für welche der magnetocalorische Effekt bzw. der Temperaturkoeffizient des Widerstandes sein Maximum hat; beide fallen ziemlich gut zusammen. Diese Figur zeigt, daß die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Werte von σ_0 sich ziemlich stark unterscheiden; sie stimmen aber darin überein, daß die spontane Magneti-

sierung oberhalb des C.-P. allmählich verschwindet. Die höchsten Werte — und das scheint uns prinzipiell — liefert der elektrische Widerstand. Auch die Kurve der spezifischen Wärme deutet auf ähnlich hohe Werte von σ_0 oberhalb des C.-P. hin.

Besteht somit kein Zweifel, daß die spontane Magnetisierung mit steigender Temperatur allmählich verschwindet, so erhebt sich die Frage, ob mit dieser spontanen Magnetisierung ebenso wie bei tieferen Temperaturen ein ferromagnetischer Magnetisierungsvorgang verbunden ist. Da im Bereich der Curietemperatur die wahre Magnetisierung bereits ziemlich stark ist, besteht die Schwierigkeit, eine schwache ferromagnetische Magnetisierung von ihr zu trennen. Dies gelang durch folgende Überlegung: Die Beziehung zwischen Widerstand und spontaner Magnetisierung und die Abnahme des Widerstandes durch wahre Magnetisierung in starken Feldern (bei hoher Temperatur) ist völlig unabhängig von elastischer Verspannung und von Kaltbearbeitung, also von allen den Einflüssen, welche sich in den ferromagnetischen Magnetisierungsvorgängen so stark bemerkbar machen. Oberhalb des C.-P. alter Definition fand nun Scharff¹ in kleinen Feldern noch eine starke Abhängigkeit der Magnetisierung durch einen äußeren Zug, der quantitativ in Feldern von 4 bis 9 Oersted und bei Zügen bis zu $8,3 \text{ kg/mm}^2$ bis zu 90° oberhalb des C.-P. verfolgt werden konnte; bei jeder Temperatur gilt $\kappa_0 Z = \text{konstant}$. Es besteht also kein Zweifel, daß aus diesen magnetischen Messungen auch auf spontane Magnetisierung oberhalb des C.-P. geschlossen werden muß. Denn die Voraussetzung der Beckerschen Beziehung ist die Existenz eines magnetischen Molekularmoments, dessen Einstellung durch den Zug relativ zur Zugrichtung geändert wird, woraus die geänderte Form der ferromagnetischen J , H -Kurve resultiert.

Der zweite direkte Beweis für die Existenz ferromagnetischer Vorgänge oberhalb des C.-P. besteht darin, daß bei schwacher Magnetisierung eine longitudinale Widerstandszunahme auftritt und erst bei stärkerer Magnetisierung eine Widerstandsabnahme.

¹ G. Scharff, Ann. d. Phys. 25, 223 (1936).

Letztere ist durch die wahre Magnetisierung gegeben, also durch Vergrößerung des spontanen. Erstere ist aber ein typischer ferromagnetischer Effekt, der nur mit der Änderung der Richtung der Elementarmomente gegen die Richtung des Stromes verbunden ist, also spontane Magnetisierung voraussetzt.

Eine Übersicht über den Inhalt der Arbeit befindet sich am Schluß der Vorbemerkungen.

Für die Herstellung der Drähte danken wir der Vakuumschmelze Hanau und den I.-G.-Farbenfabriken.

Der eine von uns (S. Velajos) konnte mit Hilfe eines Stipendiums der Academia de Ciencias de Madrid im Münchener Phys. Inst. arbeiten, wofür er auch an dieser Stelle herzlich dankt.

München,

Physikalisches Institut der Universität.