4. *Über die Änderung der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten mit der Temperatur; von Karl Tangl.*

(Aus einer der ung. Akad. d. Wissensch. am 26. Mai 1902 vorgelegten Abhandlung.)

Einleitung.

Aus den bisherigen Untersuchungen, namentlich jener von Fr. Ratz¹⁾, über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten geht unzweideutig hervor, daß der Clausius-Mossottische Ausdruck $\frac{D-1}{D+2} v$ (D = Dielektrizitätskonstante, v = spezifisches Volumen) von der Temperatur abhängt. Zweck vorliegender Untersuchung war diese Abhängigkeit in größeren Temperaturintervallen zu untersuchen, als es bisher geschah; das Temperaturgebiet sollte womöglich bis zur kritischen Temperatur ausgedehnt werden.

Auch aus einem anderen Gesichtspunkt ist es wünschenswert, die Dielektrizitätskonstante zwischen möglichst weiten Temperaturgrenzen zu kennen. Die Untersuchungen von Landolt und Jahn²⁾, Thwing³⁾, Drude⁴⁾ haben einen gewissen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der chemischen Konstitution vieler Flüssigkeiten ergeben. Vergleicht man die Dielektrizitätskonstanten aus diesem Gesichtspunkte, so ist es nicht gleichgültig, bei welcher Temperatur dies geschieht. Vielleicht sind in dieser Richtung weitere Erfolge zu erwarten, wenn die Vergleichung bei korrespon-

1) Fr. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**. p. 94. 1896; A. Palaz, Journ. d. Phys. **5**. p. 570. 1886; W. Cassie, Proc. Roy. Soc. **46**. p. 357. 1889; D. Negreano, Compt. rend. **114**. p. 345. 1892; Fr. Heerwagen, Wied. Ann. **48**. p. 35 u. 49. 1893; P. Drude, Wied. Ann. **59**. p. 17. 1896. Nach Abschluß vorliegender Arbeit P. Eversheim, Ann. d. Phys. **8**. p. 539. 1902.

2) H. Landolt u. H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**. p. 289. 1892.

3) Ch. B. Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. p. 286. 1894.

4) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**. p. 267. 1897.

dierenden Temperaturen im Sinne van der Waals', oder speziell bei der kritischen Temperatur geschieht.

Außerdem hob Nernst¹⁾ den Parallelismus hervor, der zwischen der Dissoziationsfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten besteht, indem mit einer großen Dielektrizitätskonstante eine große Dissoziationsfähigkeit verbunden ist. Nun haben Walden und Centnerszwer²⁾ gezeigt, daß die Leitfähigkeit von Salzlösungen in SO_2 bei der kritischen Temperatur verschwindet; es verschwindet wahrscheinlich auch die Ursache, die die Dielektrizitätskonstante vergrößert und es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution deutlicher hervortritt, wenn man sie bei der kritischen Temperatur vergleicht.

Vorliegende Abhandlung enthält die bisherigen Resultate über die Änderung der Dielektrizitätskonstante von sechs Flüssigkeiten, von Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther, und zwar von ca. 20° — 200° . Bei Äther also bis über die kritische Temperatur.

Versuchsanordnung.

Es wurde die Methode von Nernst angewendet. Nur die Form des dielektrischen Trogcs mußte geändert werden. Der dielektrische Trog bestand aus zwei konzentrischen Platinzylindern; der äußere mit einem Durchmesser von 10 mm, der innere mit 8 mm. Der äußere war 30 mm, der innere 27 mm hoch. Zwischen die beiden Zylinder wurden sechs kleine Quarzkeile geschoben, um jede Änderung der relativen Lage der Zylinder, und damit eine Änderung der Kapazität zu verhüten. Diese Fixierung der beiden Zylinder gegeneinander erwies sich als ganz vorzüglich.

Dieser Kondensator kam in eine Glasröhre von 12 mm innerer Weite und 2 mm Wandstärke. Die Zuleitung zum Kondensator bestand aus zwei Platindrähten von 0,25 mm Dicke,

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**. p. 531. 1894; Theoret. Chem. 2. Aufl. p. 365. 1898.

2) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**. p. 513. 1902.

die in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise durch das Glasrohr geleitet wurden. Die Glasröhre wurde so weit mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt, daß der Kondensator samt den Drähten ganz in die Flüssigkeit tauchte.

Fig. 1.

Die Röhre kam sodann in einen elektrischen Ofen. Derselbe bestand aus zwei konzentrischen Messingzylindern von 3 mm Wandstärke. Die Höhe des äußeren betrug 30 cm, sein Durchmesser 10 cm, die des inneren 24 cm, der Durchmesser 6 cm. Beide Zylinder waren mit Asbest umgeben, worauf der Heizdraht gewickelt wurde, sodaß beide Zylinderflächen vom Strom erwärmt wurden. Der innere Zylinder war unten mit Asbest, oben mit Glimmer verschlossen; der äußere unten und oben mit einer Metallplatte.

In die Mitte des inneren Zylinders wurde die ca. 16 cm lange Glasröhre mit dem Kondensator gesetzt. Vom Gebrauch eines Rührers wurde Abstand genommen, um bewegliche Teile in der Nähe des Kondensators zu vermeiden. Dagegen wurde die Anordnung des Heizdrahtes so lange geändert, bis die Temperatur im Ofen gleichmäßig wurde. Bei Zimmertemperatur kann die Verteilung der Temperatur als gleichmäßig angenommen werden. Bei höheren Temperaturen war die Verteilung folgende:

Temperatur unten	$t = 74,3^{\circ}$
„ in der Mitte	$t = 74,3$
„ oben	$t = 74,3$

Bei höherer Temperatur:

Temperatur unten	$t = 125,0^{\circ}$
„ in der Mitte	$t = 125,2$
„ oben	$t = 125,3$

Bei noch höherer Temperatur:

Temperatur unten	$t = 179,7^{\circ}$
„ in der Mitte	$t = 180,2$
„ oben	$t = 179,8$

Bei dieser Gleichmäßigkeit konnte ich um so mehr stehen bleiben, als die Temperatur bei den Versuchen mit einem Platinwiderstand gemessen wurde, der die mittlere Temperatur des Raumes gab.

Zur Temperaturmessung diente, wie schon oben erwähnt, ein 0,1 mm dicker reiner Platindraht, dessen Widerstand bestimmt wurde. Der Draht war auf einen Glimmerzylinder gewickelt, der ungefähr $\frac{2}{3}$ der Versuchsröhre umgab. Der Platindraht war an zwei dicke (2 mm) Kupferdrähte gelötet, die durch den Deckel des Ofens isoliert hindurchgeleitet wurden.

Der Widerstandsdraht war mit einem Geisslerschen Thermometer verglichen und kalibriert. Die Vergleichung ergab

$t = 21,5^{\circ}$	Widerstand $w = 12,331$ Ohm
$t = 74,7$	„ $w = 14,114$
$t = 125,8$	„ $w = 15,813$
$t = 180,8$	„ $w = 17,594$

Aus diesen Werten ergibt sich vermitteltst der Methode der kleinsten Quadrate

$$w = 11,598 [1 + 0,002945 t - 0,0_6 4671 t^2].$$

Diese Formel stellt die Beobachtungen folgendermaßen dar:

t	w beob.	w ber.	ber.-beob
21,5	12,331	12,330	+0,001
74,7	14,114	14,119	-0,005
125,8	15,813	15,808	+0,005
180,8	17,594	17,596	-0,005

Ein anderer Draht ergab

$$w = 11,478 [1 + 0,002936 t - 0,0_6 4638 t^2]$$

mit folgender Fehlerverteilung:

t	w beob.	w ber.	beob.-ber.
21,4	12,198	12,197	+0,001
73,9	13,935	13,939	-0,004
124,3	15,589	15,585	+0,004
179,2	17,345	17,346	-0,001

Der Platinkondensator mußte von mehreren Gesichtspunkten aus untersucht werden. Nernst hob hervor, wie sehr die Angaben des Kondensators durch einen Isolator, z. B. Glas, in seiner Nähe beeinflusst werden. Ist der Kondensator mit einer Glasröhre umgeben, so treffen auch das Glas Kraftlinien, die in ihm verdichtet werden, wodurch die Kapazität vergrößert wird. Diese Vergrößerung hängt davon ab, wie die Kraftlinien das Glas treffen, außerdem von der Differenz der Dielektrizitätskonstante des Glases und der Flüssigkeit, in die der Kondensator taucht.

Um diesen Einfluß zu bestimmen, wurde die Kapazität des Kondensators frei in der Luft gemessen, hernach mit der Glasröhre umgeben und so gemessen. Dabei wurde wohl darauf geachtet, daß an den Zuleitungsdrähten nichts geändert wurde. Das Resultat von je sechs Messungen ist das folgende:

Frei in der Luft war die Kapazität äquivalent mit einer Verschiebung von 13,94 mm der Glasscheibe im Meßkondensator; mit der Glasröhre betrug die entsprechende Verschiebung 13,96 mm. Die Differenz der beiden Werte ist so gering, daß sie den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden kann.

Ferner mußte ich mich davon überzeugen, ob sich die Kapazität des Kondensators mit der Temperatur merklich ändert. Nimmt man den Ausdehnungskoeffizienten des Platins gleich 0,0₅9, so bewirkt eine Erwärmung von 170° eine Vergrößerung der Kapazität um rund $\frac{1}{700}$. Die einzelnen Messungen der Kapazität zeigen aber bei höheren Temperaturen — wie später zu sehen — viel bedeutendere Schwankungen — bis ca. $\frac{1}{100}$ —, sodaß ich den besprochenen Einfluß der Temperatur ganz vernachlässigte, um so eher, als durch die Erwärmung die Dielektrizitätskonstante der Quarzkeile zwischen den beiden Belegungen abnimmt und dadurch die Kapazität wieder verkleinert wird. Tatsächlich konnte ich durch den Versuch keine Änderung der Kapazität des freien Kondensators (ohne Glasröhre) nachweisen.

Wurde dann der Kondensator in die Glasröhre getan, so änderte sich seine Kapazität ganz bedeutend mit der Temperatur. Die Beobachtung ergab:

$t = 18,0^\circ$	Kapazität = 21,16
$t = 100,0$	„ = 21,75
$t = 190,0$	„ = 23,08
$t = 250,0$	„ = 24,22

Die Größe der Kapazität ist in willkürlichen Einheiten angegeben, indem die Zahlen die Verschiebung der Glasplatte des Meßkondensators bedeuten. Es ist ersichtlich, daß die Kapazität mit der Temperatur ganz bedeutend zunimmt. Dies ist um so auffallender, indem bei Zimmertemperatur die Kapazität durch die Glasröhre gar nicht vergrößert wird und der freie Kondensator seine Kapazität mit der Temperatur nicht merklich ändert. Es ist noch zu bemerken, daß ich mich durch direkte Versuche davon überzeigte, daß die Kapazität der Zuleitung durch die Temperaturerhöhung nicht beeinflußt wird. Die besprochene Änderung der Kapazität des Kondensators in der Glasröhre kann also nicht der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Glases zugeschrieben werden. Nun wird aber bekanntlich das Glas bei höherer Temperatur merklich leitend, wodurch die beobachtete Vergrößerung der Kapazität leicht erklärlich wird.

Nach vielen vergeblichen Versuchen umging ich diese Schwierigkeit in der Weise, daß ich eine schwer schmelzbare Kaliglasröhre nahm. Mit dieser Glasröhre erhielt ich folgendes:

$t = 18^{\circ}$	Kapazität = 20,08
$t = 130$	„ = 20,06
$t = 198$	„ = 20,05
$t = 240$	„ = 20,38
$t = 300$	„ = 21,83

Bis 200° ist also der Kondensator unbedenklich zu gebrauchen.

Es ist noch zu bemerken, daß die Zuleitung zum Platin-kondensator aus dünnen Kupferdraht bestand, der durch den Deckel des Ofens isoliert geführt wurde. Derselbe war mit den in Fig. 1 sichtbaren Ösen verbunden.

An eine absolute Bestimmung war bei dieser Anordnung nicht zu denken. Der Kondensator wurde mit zwei bekannten Flüssigkeiten kalibriert und zwar mit Luft und Benzol. Be-
deuten s_0 bez. s_c die Verschiebung der Glasplatte, wenn der Kondensator mit Luft bez. mit Benzol gefüllt ist, ferner s die der Versuchsflüssigkeit entsprechende Verschiebung, so ist

$$D = \frac{s - s_0}{s_c - s_0} (D_c - 1) + 1,$$

wo D_c die Dielektrizitätskonstante des Benzols, D aber jene der Versuchsflüssigkeit ist. Für Benzol verwendete ich durchweg den Wert von Turner¹⁾, nämlich $D_c = 2,289$ bei 18° .

Sowohl s_0 als auch s_c wurden nach jeder Versuchsreihe bestimmt; beide Werte zeigten merkliche Schwankungen, so jedoch, daß die Differenz $s_c - s_0$ konstant blieb. So ergab sich z. B.

s_0	s_c mit Benzol bei 20°	$s_c - s_0$
19,05	32,40	13,35
19,40	32,77	13,37
19,27	32,60	13,33
19,90	33,24	13,34

Es änderte sich also von einer Versuchsreihe zur anderen nur die Kapazität der Zuleitung, während die Kapazität des Kondensators selbst konstant blieb.

Die Genauigkeit der Messungen hängt in erster Reihe von der Genauigkeit ab, mit welcher die Glasplatte des Meßkondensators auf das Telephonminimum eingestellt werden kann. Die einzelnen Einstellungen zeigten höchst selten Abweichungen von 0,2 mm; im Durchschnitt betrug die maximale Abweichung 0,1 mm. Die Größe der Verschiebung der Glasplatte ergibt sich als die Differenz von zwei Einstellungen; die einzelnen Werte der Verschiebung weichen also höchstens mit 0,2 mm voneinander ab; die größte Abweichung vom Mittelwerte ist also 0,1 mm im Durchschnitt (in sehr seltenen Fällen 0,2 mm). Die Verschiebung selbst lag zwischen 32 und 62 mm.

Was die Temperaturmessung anbelangt, so entsprach einem Skalenteil der Wheatstoneschen Brücke bei 18° eine Änderung von $1,4^\circ$ C., bei 180° $2,5^\circ$ C. Da an der Brücke 0,1 noch gut ablesbar war, konnte die Temperatur bei 18° bis auf $0,14^\circ$, bei 180° bis auf $0,25^\circ$ genau abgelesen werden.

Die Glasplatte des Meßkondensators wurde sorgfältig kalibriert.

Die Zimmertemperatur zeigte Schwankungen von einigen Graden, infolge dessen die Dielektrizitätskonstante der Glasplatte Änderungen von einigen Tausendsteln unterworfen war. Da die Feststellung der Temperatur der Glasplatte mit

1) B. Bernard Turner, Zeitschr. f. phys. Chem. 35. p. 385. 1900.

Schwierigkeiten verbunden ist, außerdem die entsprechende Korrektur an der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, ließ ich die Korrektur ganz weg.

Die untersuchten Flüssigkeiten waren von Kahlbaum bezogen.

Versuchsergebnisse.

1. Benzol.

Das Präparat wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet, dann destilliert.

Die Flüssigkeit wurde mehreremals auf dieselbe Temperatur gebracht. War die Temperatur konstant, so wurden sechs Messungen ausgeführt. Diese gaben einen Mittelwert, der in den folgenden Tabellen als *eine* Beobachtung gilt. Die Beobachtung ergab.

<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel	<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel	<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel
20,0	2,285	2,285	129,0	2,080	2,075	182,0	1,963	2,966
	2,181			2,082			1,970	
74,0	2,186	2,181		2,064			1,955	
	2,176							

Aus den Mittelwerten wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Formel berechnet:

$$D = 2,322 [1 - 0,000794 t - 0,0,259 t^2],$$

die die Beobachtungen mit folgender Fehlerverteilung wiedergibt.

<i>t</i>	<i>D</i> beob.	<i>D</i> ber.	beob.-ber.
20,0	2,285	2,285	0,000
74,0	2,181	2,182	-0,001
129,0	2,075	2,074	+0,001
182,0	1,966	1,966	0,000

D ändert sich beinahe linear mit der Temperatur, wie auch aus Fig. 2 ersichtlich.

Zur Prüfung der Clausius-Mossottischen Formel wurden die von Young¹⁾ angegebenen Werte der spezifischen Volumina verwendet. Folgende Tabelle gibt das Resultat:

1) S. Young, Phil. Mag. 33. p. 153. 1892.

t	D	$\frac{D-1}{D-2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} v$
0	2,322	0,3059	1,1110	0,3398
50	2,223	0,2905	1,2809	0,3430
100	2,131	0,2738	1,2614	0,3454
150	2,032	0,2560	1,3678	0,3501
200	1,029	0,2365	1,5146	0,3581

Die Clausius-Mossottische Konstante wächst ganz deutlich mit der Temperatur, wie es schon von Ratz gefunden wurde.

Für den Temperaturkoeffizienten $1/D \partial D/\partial t$ des Benzols fanden verschiedene Beobachter folgende Werte:

Negreano	zwischen	5—40°	—0,001 21
Cassie	bei	20°	—0,001 10
Palaz	zwischen	16—47°	—0,001 28
Ratz	„	5—30°	—0,000 698
Tangl	bei	20°	—0,000 804

Nimmt man die Kleinheit der beobachteten Änderungen in Betracht, so ist die Übereinstimmung mit dem Werte von Ratz annehmbar.

2. Toluol.

Die Reinigung geschah so wie bei Benzol.

t	D	Mittel	t	D	Mittel
20,0	2,379	2,385	127,0	2,155	2,152
	2,389			2,149	
	2,387			2,040	
74,0	2,260	2,256	181,0	2,035	2,038
	2,252				

Daraus

$$D = 2,430 [1 - 0,000977 t + 0,0_6 463 t^2]$$

mit folgender Fehlerverteilung:

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
20,0	2,385	2,383	+0,002
74,0	2,256	2,261	—0,005
127,0	2,152	2,147	+0,005
181,0	2,036	2,038	—0,002

Die spezifischen Volumina sind nur zwischen 0 und 100° bestimmt und in die empirische Formel zusammengefaßt (Tabellen von Landolt und Börnstein):

$$v = v_0 (1 + 0,001028 t + 0,0_s 1779 t^2),$$

$$v_0 = 1,1336.$$

Damit berechnet sich:

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} \cdot v$
0	2,430	0,3228	1,1336	0,3659
50	2,315	0,3047	1,1970	0,3648
100	2,204	0,2864	1,2700	0,3638

Die Clausius-Mossottische Formel ist zwischen 0—100 nahezu konstant; die ganze Änderung beträgt 0,6 Proz.

Für den Temperaturkoeffizienten fanden:

Palaz	zwischen	4—45°	—0,001 17
Negreano	„	6—30°	—0,001 53
Ratz	„	0—30°	—0,000 921
Tangl	bei	15°	—0,009 077

3. Metaxylol.

Die Reinigung geschah so wie bei Benzol.

t	D	Mittel	t	D	Mittel
20,0	2,382	2,378	127,0	2,159	2,168
	2,372			2,182	
	2,379			2,158	
	2,288			2,171	
74,0	2,267	2,273	181,0	2,068	2,060
	2,266			2,056	
	2,273			2,056	

Daraus berechnet sich:

$$D = 2,417 [1 - 0,000796 t - 0,0_s 1074 t^2],$$

welche Formel folgende Fehlerverteilung gibt:

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
20,0	2,378	2,378	0,000
74,0	2,273	2,273	0,000
127,0	2,168	2,168	0,000
181,0	2,060	2,060	0,000

Übrigens stellt die lineare Formel:

$$D = 2,418 [1 - 0,000817 t]$$

die Beobachtung vorzüglich vor, wie aus der nächsten Tabelle ersichtlich:

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
20,0	2,378	2,379	-0,001
74,0	2,273	2,272	+0,001
127,0	2,168	2,167	+0,001
181,0	2,060	2,061	-0,001

Zur Prüfung des Clausius-Mossottischen Ausdruckes entnahm ich aus Landolt und Börnsteins Tabellen:

$$v = v_0 [1 + 0,00094866 t + 0,0_5 09746 t^2 + 0,0_5 51933 t^3],$$

$$v_0 = 1,1390.$$

Obige Formel ist zwischen 16—131° gültig. Damit erhält man:

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} v$
0	2,417	0,3208	1,1390	0,3654
50	2,320	0,3056	1,1965	0,3656
100	2,222	0,2894	1,2640	0,3658
130	2,162	0,2792	1,3112	0,3661

Die ganze Änderung von 0—130° beträgt nur 0,2 Proz.

Über den Temperaturkoeffizienten fand ich keine Angaben in der Literatur.

4. Schwefelkohlenstoff.

Das Präparat wurde mit Quecksilber geschüttelt, bis das Quecksilber keine Spur einer Trübung zeigte. Dann wurde die Flüssigkeit über Chlorcalcium destilliert. So erhielt ich:

t	D	Mittel	t	D	Mittel
20,0	2,623 2,629	2,626	127,0	2,348 2,326	2,337
74,0	2,488 2,480	2,484	181,0	2,179 2,173	2,176

und

$$D = 2,676 [1 - 0,000977t + 0,0_6463t^2],$$

welche Formel die Beobachtungen folgenderweise darstellt:

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
20,0	2,626	2,626	0,000
74,0	2,484	2,484	0,000
127,0	2,337	2,337	0,000
181,0	2,176	2,176	0,000

Die Werte der spezifischen Volumina der nächsten Tabelle entnahm ich einer Abhandlung von Battelli¹⁾ (δ = Dichte):

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	δ	$\frac{D-1}{D+1} \cdot \frac{1}{\delta}$
0	2,676	0,3584	1,2930	0,2772
50	2,548	0,3404	1,2220	0,2785
100	2,413	0,3202	1,1410	0,2806
150	2,269	0,2973	1,0410	0,2855
200	2,118	0,2715	0,9290	0,2922

Der Temperaturkoeffizient ist nach

Palaz	zwischen	3—17°	— 0,000 723
Cassie	bei	20°	— 0,004 000
Ratz	zwischen	5—37°	— 0,000 966
Tangl	bei	20°	— 0,000 915

5. Chloroform.

Das Präparat wurde über Chlorcalcium destilliert. Da sich die Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur stärker ändert, wurden die Temperaturintervalle enger genommen.

1) A. Battelli, Ann. de chim. et phys. 9. p. 403. 1896.

Die Dielektrizitätskonstante ist auch empfindlicher gegen die Temperatur, es war deshalb angezeigt bei einer Temperatur mehr Beobachtungen auszuführen.

t	D	Mittel	t	D	Mittel
22,0	4,817	4,823	141,0	3,314	3,318
	4,825			3,333	
	4,823			3,308	
	4,828			3,315	
55,0	4,279	4,298	181,0	2,905	2,919
	4,304			2,918	
	4,294			2,935	
	4,313			2,918	
99,0	3,705	3,723			
	3,716				
	3,741				
	3,731				

Daraus berechnet sich :

$$D = 5,265 [1 - 0,00410t + 0,00001510t^2 - 0,0,3329t^3]$$

mit folgender Fehlerverteilung :

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
22,0	4,823	4,826	-0,003
55,0	4,298	4,288	+0,010
99,0	3,723	4,736	-0,013
141,0	3,318	3,309	+0,009
181,0	2,919	2,921	-0,002

Die Clausius-Mossottische Formel konnte ich nur zwischen 0 und 63° untersuchen, da ich nur in diesem Intervall Angaben über das spezifische Volumen fand. Aus Landolt und Börnstein :

$$v = v_0 [1 + 0,00110715t + 0,0,46647t^2 - 0,0,174328t^3],$$

$$v_0 = 0,65515.$$

Mit diesen Werten findet man :

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} \cdot v$
0	5,265	0,5871	0,6552	0,3846
20	4,863	0,5629	0,6708	0,3775
40	4,517	0,5397	0,6883	0,3715
60	4,218	0,5175	0,7072	0,3660

Der Temperaturkoeffizient nach Beobachtungen von

Ratz zwischen 0—30° — 0,003 762
Tangl bei 20° — 0,003 83

6. Äthyläther.

Die Beobachtungen konnten bis zur kritischen Temperatur ausgedehnt werden.

Die Flüssigkeit wurde mehreremals mit Quecksilber geschüttelt, dann über Chlorcalcium unter Ausschluß der Beleuchtung destilliert. Die Beobachtungen ergaben:

t	D	Mittel	t	D	Mittel
18,0	4,363	4,360	154,0	2,472	2,467
	4,357			2,463	
	4,363			2,467	
	4,353		166,0	2,331	2,322
	4,363			2,317	
3,812	2,318				
50,0	3,805	3,807	177,0	2,167	2,170
	3,810			2,171	
	3,803			2,172	
	3,235		186,0	2,010	2,006
	3,238			2,006	
3,235	2,002				
91,0	3,214	3,229	186,0		
130,0	2,783	2,772			
	2,765				
	2,770				
	2,769				

Die Beobachtungen wurden bis 199,0° fortgesetzt. Bei sehr langsamer Erwärmung verschwand der Meniskus bei 193,8°. Bis 199° ergab die Beobachtung folgendes:

t	D	Mittel	t	D	Mittel
190,1	1,908	1,917	195,7	1,625	1,621
	1,924			1,615	
	1,760			1,623	
193,2	1,742	1,760	199,0	1,549	1,539
	1,777			1,520	
				1,548	

Auf die oben bezeichneten Temperaturen wurde die Flüssigkeit nur durch Erwärmung, nie durch Abkühlung gebracht. Die Beobachtungen zeigen ganz deutlich, daß die Dielektrizitätskonstante bis 199° fortwährend abnimmt, obgleich der Meniskus schon bei $193,8^{\circ}$ verschwunden und die Röhre scheinbar mit einer homogenen Masse gefüllt war. Diese Beobachtung ist im besten Einklange mit der Tatsache, daß die Masse im Rohre nach dem Verschwinden des Meniskus nicht homogen ist, was neuerdings Galitzine¹⁾ durch den optischen Brechungsindex bestätigen konnte. Unten ist die Masse dichter als oben.

Wurde nun der Äther von 199° abgekühlt, so nahm die Dielektrizitätskonstante ganz andere Werte an und zwar:

t	D	Mittel	t	D	Mittel
199,0	1,549	1,539	191,6	1,731	1,753
	1,520			1,806	
	1,548			1,721	
194,5	1,516	1,529	189,4	1,944	1,929
	1,543			1,914	
192,6	1,514	1,530			
	1,546				

Bei 186° fiel der Wert der Dielektrizitätskonstante mit jener der ersten Tabelle zusammen. Übrigens ist schon bei $189,5^{\circ}$ die Dielektrizitätskonstante bei aufsteigender Temperatur 1,930, bei absteigender 1,924. Die Differenz kann sehr wohl aus Beobachtungsfehlern entspringen.

¹⁾ B. Galitzine, Congrès internat. de phys. 3. p. 668. 1900.

Aus der Tabelle sieht man, daß die Dielektrizitätskonstante denselben Wert behält, wenn der Äther von 199° bis zur kritischen Temperatur abgekühlt wird. Bei $193,6$ war noch keine Spur einer Meniskusbildung; die ersten Spuren zeigten sich bei $193,3$.

Es fragt sich nun, ob die dielektrische Konstante oberhalb $199,0$ nicht noch kleinere Werte angenommen hätte. Es wäre gewiß wünschenswert gewesen, bei noch höheren Temperaturen Messungen auszuführen. Ich wollte aber die Röhre nicht der Gefahr einer Explosion aussetzen. Außerdem zeigt der Verlauf der Dielektrizitätskonstante von $193,2$ — $199,0^{\circ}$, daß der minimale Wert bei 199 höchst wahrscheinlich sehr nahe erreicht ist. Legt man nämlich durch die Punkte $193,2$, $195,7$ und $199,0$ eine Parabel, so liegt deren Scheitel bei $199,8$ und der Wert der Konstante ist dort gleich $1,536$ als nur um $0,003$ kleiner als der bei 199° beobachtete. Deshalb nahm ich den Wert der kritischen Dielektrizitätskonstante gleich dem Mittelwerte aus den bei der Abkühlung beobachteten Werten, nämlich $1,533$.

Die Frage soll in einer nächsten Arbeit genauer untersucht werden, wo auch der Dampfraum auf sein dielektrisches Verhalten geprüft werden soll.

Nach diesen Bemerkungen ist also die erste Tabelle folgenderweise zu vervollständigen:

t	D
186,0	2,006
189,4	1,929
191,6	1,753
193,3	1,533

$193,3$ ist als kritische Temperatur angenommen, wo die ersten Spuren der Kondensation bei langsamer Abkühlung auftraten. Bei langsamer Erwärmung schwand der Meniskus bei $193,8$. Der angegebene Wert der kritischen Temperatur stimmt sehr gut mit dem von anderen beobachteten Werten. (Ramsay und Young: $194,4$; Schmidt: $193,7$; Galitzine: $191,8$ und $193,7$; Battelli: $197,0$.)

Die spezifischen Volumina entnahm ich der Abhandlung Youngs.¹⁾ Mit diesen erhält man:

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} v$
18	4,360	0,5283	1,3981	0,7386
40	3,966	0,4972	1,4507	0,7212
60	3,652	0,4692	1,5039	0,7056
80	3,375	0,4435	1,5639	0,6936
100	3,122	0,4143	1,6378	0,6783
120	2,890	0,3865	1,7343	0,6703
140	2,658	0,3559	1,8547	0,6602
160	2,408	0,3194	2,029	0,6482
180	2,124	0,2725	2,340	0,6378
190	1,885	0,2278	2,700	0,6150
krit.	1,533	0,1509	4,065	0,6132

Der Temperaturkoeffizient ist nach

Ratz	zwischen	0—30°	0,004 59
Tangl	bei	20°	0,004 30.

Will man die Maxwellsche Beziehung ($n_{\infty}^2 = D$, n_{∞} gleich Brechungsindex für unendlich lange Wellen) in der Weise prüfen, daß man n_{∞} mittels der Cauchyschen Formel aus dem optischen Brechungsindex extrapoliert, so findet man die Beziehung bei keinem der untersuchten Flüssigkeiten befriedigt. Für mittlere Temperaturen findet man eine solche Prüfung in der Abhandlung von Ratz. Bei höherer Temperatur konnte ich die Beziehung nur bei Äther prüfen. Nach Kundts Beobachtungen ist bei 15° $n_{\infty}^2 = 1,820$, während $D = 4,412$. Bei der kritischen Temperatur ist nach Galitzine²⁾ $n = 1,12$ für die rote Lithiumlinie; also $n^2 = 1,25$, während $D = 1,533$. D ist also bei der kritischen Temperatur noch immer größer als n_{∞}^2 , obgleich die Differenz bedeutend kleiner geworden ist.

Die Resultate sind in Figg. 2 und 3 graphisch dargestellt. Die Konstante von Benzol, Toluol, Xylol wird sehr nahe

1) S. Young, l. c.

2) B. Galitzine, l. c.

durch eine gerade Linie dargestellt; bei Schwefelkohlenstoff ist die Krümmung schon merklich. Äther hat eine Inflexion um 150° herum, der Temperaturkoeffizient hat hier ein Minimum. Ähnlich ist die Kurve von Chloroform, die bei 180° eben in die Inflexion tritt. Wahrscheinlich hat Wasser auch einen Inflexionspunkt; von $0-76^{\circ}$ ist seine Kurve stark konvex

Fig. 2.

gegen die Temperaturachse, doch ist es wahrscheinlich, daß die Konstante des Wassers in der Nähe der kritischen Temperatur stark abnimmt, sodaß die Kurve gegen die Temperaturachse konkav wird. Es scheint dies ein allgemeines Verhalten wenigstens jener Flüssigkeiten zu sein, die von Maxwells Regel stark abweichen.

Zusammenfassung.

Die Resultate der Untersuchung sind kurz folgende:

1. Die Dielektrizitätskonstante von Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform konnte von 20—180° C. bestimmt werden; jene von Äther bis zur kritischen Temperatur.

Fig. 3.

Die Konstante der ersten fünf Flüssigkeiten ist durch eine empirische Formel gut darstellbar.

2. Die Konstante des Äthers fällt rapid in der Nähe der kritischen Temperatur. Wird Äther über die kritische Temperatur 193,3 erwärmt, so fällt die Konstante noch bis 199°; bei darauffolgender Abkühlung behält die Konstante ihren

Wert bis zur kritischen Temperatur. Diese Beobachtung ist im Einklange damit, daß die Masse nach dem Verschwinden des Meniskus nicht homogen ist.

3. Die Clausius-Mossottische Formel gibt nur für Xylol einen konstanten Wert und zwar von $0-130^{\circ}$; bei Benzol nimmt sie mit 5,4 Proz., bei Schwefelkohlenstoff ebenfalls mit 5,4 Proz. zu von $0-200^{\circ}$; bei Toluol nimmt sie mit 0,6 Proz. ab von $0-100^{\circ}$; bei Chloroform mit 4,8 Proz. von $0-60^{\circ}$, endlich bei Äther mit 17 Proz. von 20° bis zur kritischen Temperatur.

4. Für Äther ist die Dielektrizitätskonstante bei der kritischen Temperatur bedeutend größer als das Quadrat des Brechungsindex für unendlich lange Wellen, wenn letzterer mit Cauchys Dispersionsformel berechnet wird.

Budapest.

(Eingegangen 24. Dezember 1902.)