3. Untersuchungen über die Dielectricitätsconstanten von Mischungen und Lösungen; von Ludwig Silberstein.

Theoretischer Theil.

Im Laufe der Vorbereitungsarbeiten zur Durchführung experimenteller Messungen von Dielectricitätsconstanten tropfbar-flüssiger Substanzen mittels der neuen Nernst'schen Methode¹⁾ fiel mir folgendes theoretisches Problem auf:

Gegeben seien zwei dielectricische Substanzen A_1 , A_2 , die vollkommene Isolatoren oder wenigstens sehr schlechte Electricitätsleiter sind und die Dielectricitätsconstanten k_1 bez. k_2 besitzen. Angenommen, die beiden Substanzen A_1 und A_2 lassen sich (falls beide tropfbar-flüssig oder überhaupt flüssig sind) miteinander in jedem beliebigen Verhältniss mischen oder aber (falls z. B. A_1 fest, A_2 aber flüssig ist) ineinander auflösen, ohne irgend welche chemische Reaction, wobei eine ebenfalls (wie die Bestandtheile) gut isolirende Mischung (oder Lösung) entsteht. Man bilde eine homogene Mischung oder Lösung A von dem specifischen Volumen v (eine bekannte Grösse) aus m_1 g der Substanz A_1 und aus m_2 g der Substanz A_2 , deren specifische Volumina v_1 , v_2 bekannt sein mögen, und wir fragen nun nach dem Betrage der Dielectricitätsconstanten k der Mischung (oder Lösung) A .

Bei Vernachlässigung gewisser quantitativ secundärer Erscheinungen gibt uns die allgemeine Thermodynamik ein Mittel an die Hand, die eben formulierte Aufgabe zu lösen.

Zu diesem Behufe betrachten wir ein rechtwinklig parallelepipedisches, durch zwei bewegliche Metallstempel T , T' (Fig. 1) nach aussen hin abgeschlossenes und durch eine zu den Stempeln parallele „semipermeable Wand“ BB in zwei Abtheilungen getrenntes Gefäss ss' , ss' . Die Abtheilung V (vom Volumen V) enthält m_1 g von der reinen Substanz A_1 , welche

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. (4) 14. p. 622--663.

auf T den Druck p (auf 1 cm^2 berechnet) ausübt; die Abtheilung V' (d. h. vom Volumen V' , bei gegebener Lage des Stempels T') enthält eine homogene Mischung von $m_1 \text{ g } A_1$ und $m_2 \text{ g } A_2$, welche auf T' (auf 1 cm^2) den Druck p' ausübt.

Wir laden die Flächen ss und $s's'$ der beiden Stempel und die semipermeable Wand BB mit den wahren electrostatischen Ladungen q, q' bez. Q , namentlich so, dass die Intensität der electricischen Kraft in einem jeden Punkte des Raumes $V+V'$ einen und denselben Werth $\mathcal{E}$ besitzt. Ist die Entfernung ss' der beiden Stempel im Vergleich zu den linearen Dimensionen derselben sehr klein, so verlaufen die electricischen Kraftlinien in dem ganzen besagten Raume parallel $s's, s's$, und die Anzahl der, eine zu BB parallele Flächeneinheit schneidenden, Kraftlinien ist überall in dem Raume

Fig. 1.

$V+V'$ ein und dieselbe. Das thermodynamische System von überall derselben Temperatur ϑ , bestehend aus $m_1 \text{ g}$ der reinen dielectricischen Substanz A_1 und $(m_1 + m_2) \text{ g}$ dielectricischer Mischung A , besitzt nun bei gegebener Lage von T, T' einen gewissen Vorrath U innerer Energie (in U wird die electricische Energie *nicht* mitbegriffen) und

eine gewisse Entropie S , folglich die freie Energie:

$$(1) \quad \mathfrak{F} = U - \vartheta S;$$

ferner ist das System äusseren Kräften ausgesetzt: den Drucken p, p' von rein mechanischer Natur und den electricischen ponderomotorischen Kräften, welche man auch als Anziehungskräfte zwischen den auf T, BB und T' vertheilten Ladungen auffassen kann; dieselben wirken nämlich auch, wie p, p' , mechanisch auf $V+V'$. Bei Verschiebung von T oder T' leisten sämtliche genannte Kräfte eine gewisse positive oder negative Arbeit; geschieht nun die Verschiebung so, dass p, p' und die electricischen Kräfte dabei ungeändert bleiben, so besitzen dann sowohl die mechanischen Druckkräfte p, p' als auch die ponderomotorischen Kräfte electricischen Ursprungs die Potentiale pV bez. $p'V'$ und — sagen wir — E . Letzteres Potential ist die Summe der gegenseitigen Potentiale der auf T, T' und BB vertheilten Ladungen, d. h. es ist:

$$2) \quad E = \sum \iint \frac{1}{2} \frac{d\epsilon \cdot d\epsilon'}{r},$$

wo $d\epsilon$, $d\epsilon'$ elementare Ladungen bedeuten, wovon eine auf einer der drei Flächen T , BB , T' , die andere auf einer anderen der drei Flächen in einer Entfernung r von der ersteren sich befindet; die doppelten Integrale sind über sämtliche Combinationen (zu zwei) je eines Elementes der einen und je eines einer anderen Fläche zu erstrecken; das Zeichen Σ aber bezieht sich auf die drei Flächenpaare: T und T' , T und BB , T' und BB . Der Ausdruck (2) entspricht der älteren Theorie der „*actio in distans*“. Bekanntlich lässt sich aber die obige Summe der Flächenintegrale mittels einer einfachen Ueberlegung von rein mathematischer Natur, vollständig unabhängig von etwaigen physikalischen Voraussetzungen, in das Volumenintegral:

$$(3) \quad E = \frac{1}{8\pi} \int k \mathfrak{E}^2 d\tau$$

transformiren, welches man über sämtliche Raumelemente $d\tau$ des Systems $V+V'$ zu erstrecken hat und wobei $\mathfrak{E}$ die electricische Kraft, k die Dielectricitätsconstante in dem Elemente $d\tau$ ist. Der Gleichung (3) gemäss, welche der Faraday-Maxwell'schen Theorie der Vermittelung des Dielectricums entspricht, können wir das Potential E als die in sämtlichen Elementen $d\tau$ des betrachteten, vom homogenen oder nicht homogenen Dielectricum erfüllten Raumes aufgespeicherte electricische Energie auffassen, und zwar so, dass ein jedes Element $d\tau$ das entsprechende Energiequantum $(1/8\pi) \cdot k \mathfrak{E}^2 d\tau$ enthält. Da nun die Ausdrücke (2) und (3) identisch sind, können wir die Grösse E als das Potential der äusseren electricischen, auf das System $V+V'$ wirkenden Kräfte betrachten und demgemäss E zur Summe der rein mechanischen Potentiale $pV+p'V'$ addiren, oder aber wir können E als den Theil der inneren Energie des Systems ($V+V'$) selbst, welcher von rein electricischer Natur ist, betrachten und zur übrigen inneren Energie U des Systems addiren; würden wir sowohl das eine wie auch das andere thun, so würden wir eo ipso in unrichtiger Weise ein und dieselbe Grösse *zweimal* in die Rechnung eingeführt haben.

Nach diesen Vorbemerkungen bilden wir das sogenannte

isothermisch-isodynamische Potential Φ , welches nichts anderes als die Summe der freien Energie $\mathfrak{F}$ (vgl. Gleichung (1)) und des Potentials sämmtlicher auf das System von aussen her wirkenden Kräfte ist, also:

$$(4) \quad \Phi = \mathfrak{F} + pV + p'V' + E.$$

Die Membran BB möge so präparirt sein, dass sie der Substanz A_1 freien Durchgang gestattet, zu gleicher Zeit aber für die Substanz A_2 vollkommen undurchlässig ist, sodass die Masse m_2 der Substanz B_2 in der Abtheilung V' ein für allemal eingeschlossen ist, während die Substanz A_1 von V nach V' und umgekehrt durch die Membran hindurchgehen kann, sobald der Stöpsel T oder T' verschoben wird. Ist die Concentration $c = m_2/m_1$ der in der Abtheilung V' befindlichen Mischung gleich einer beliebigen Grösse, so wird sich die Substanz A_1 von V nach V' oder umgekehrt so lange bewegen, bis ein gewisser, unter den gegebenen Bedingungen des Systems vollständig eindeutig bestimmter Gleichgewichtszustand hergestellt wird. Wir fragen nun nach diesem Gleichgewichtszustande des betrachteten, äusseren mechanischen und electrischen Wirkungen ausgesetzten Systems $V+V'$. Die Antwort auf diese Frage wird uns namentlich eine gewisse quantitative Beziehung zwischen den den Zustand des Systems bestimmenden Grössen liefern, welche zur Lösung unserer Aufgabe führen wird.

Die hinreichende Bedingung des Gleichgewichtes ist nun

$$(5) \quad \delta\Phi = 0,$$

wo $\delta\Phi$ die Variation des thermodynamischen Potentials Φ infolge einer beliebigen unendlich kleinen virtuellen Veränderung des Systems bedeutet. Eine solche Veränderung ist nun z. B. die Verschiebung des Stempels T in der Richtung TT' um eine unendlich kleine Strecke, wobei das Volumen V um δV vermindert wird und die Masse δm_1 der Substanz A_1 aus der Abtheilung V in die V' hinübertritt. Zufolge dieser Verschiebung ändert sich die Concentration c und das Volumen der in V' befindlichen Mischung um $\delta c^1)$ bez. um $\delta V'$; der

1) Wir setzen voraus, dass die Masse δm_1 der Substanz A_1 in demselben Augenblicke, in welchem sie nach V' kommt, sich mit der in V' enthaltenen Mischung zusammenmischt, sodass nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit die in V' enthaltene Mischung wieder ganz homogen wird.

Stöpsel T' wird sich ebenfalls verschieben. Wir wollen nun die Aenderung $\delta \Psi$, welche das Potential infolge der genannten Verschiebung des Stöpsels T erleidet, regelrecht berechnen.

Es sei $\bar{f}_1$ die freie Energie eines Gramms reiner Substanz A_1 bei der (absoluten) Temperatur ϑ und dem Drucke p ; F die freie Energie der ganzen Mischung ($m_1 + m_2$) in V' , bei derselben Temperatur ϑ , dem Drucke p' und der Concentration $c = m_2/m_1$. Die freie Energie F ist eine lineare homogene Function der Massen m_1, m_2 , sodass wir haben:

$$(6) \quad F = m_1 \bar{f}_1 + m_2 \bar{f}_2,$$

$$(7) \quad \bar{f}_1 = \frac{\partial F}{\partial m_1}, \quad \bar{f}_2 = \frac{\partial F}{\partial m_2};$$

Die Functionen $\bar{f}_1, \bar{f}_2$ hängen, ausser Druck und Temperatur, nur noch von dem Verhältnisse $m_1:m_2$, keineswegs aber von den Werthen m_1 und m_2 selbst ab. Die freie Energie $\mathfrak{F}$ des ganzen Systems ist die Summe der freien Energie der reinen Substanz A_1 , die sich in der Abtheilung V befindet, und der freien Energie der in V' enthaltenen Mischung, d. h. weil in V m_1 g Substanz A_1 enthalten sind:

$$(8) \quad \mathfrak{F} = \bar{m}_1 \bar{f}_1 + m_1 \bar{f}_1 + m_2 \bar{f}_2.$$

Infolge des Ueberganges von δm_1 g A_1 aus V' in V ändert sich der Werth der freien Energie $\mathfrak{F}$ um den Betrag:

$$(9) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial m_1} \delta m_1 = \frac{\partial F}{\partial m_1} \delta m_1 - \bar{f}_1 \delta m_1,$$

oder, nach der ersten der Gleichungen (7), um den Betrag:

$$(10) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial m_1} \delta m_1 = (\bar{f}_1 - \bar{f}_1) \delta m_1.$$

Ferner ändert sich die Summe $p F + p' V'$ (vgl. Gleichung (4)) um

$$(11) \quad p \delta F + p' \delta V' = -p v_1 \delta m_1 + p' \delta F',$$

wo v_1 das specifische Volumen der Substanz A_1 bei der Temperatur ϑ und dem Drucke p ist. Bezeichnen wir die specifischen Volumina der Substanz A_2 und der Mischung von der Concentration c mit v_2 bez. mit v (wobei v_2 eine Function der Temperatur und des Druckes und v wesentlich auch noch von c abhängig ist), so wird:

$$(12) \quad \delta V' = \left[v + (m_1 + m_2) \frac{\partial v}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial m_1} \right] \delta m_1;$$

da nun

$$(13) \quad c = m_2 : m_1; \quad \frac{\partial c}{\partial m_1} = -\frac{m_2}{m_1^2} = -\frac{c}{m_1};$$

$$(14) \quad (m_1 + m_2) \frac{\partial c}{\partial m_1} = -c(1 + c)$$

ist, so wird nach (12):

$$(15) \quad \delta V' = \left[v - c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] \delta m_1;$$

Gleichung (11) gibt also:

$$(16) \quad p \delta V + p' \delta V' = \left\{ -p v_1 + p' \left[v - c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] \right\} \delta m_1.$$

Um die Variation des letzten Ausdruckes E des thermodynamischen Potentials (4) auszurechnen, wollen wir nach der allgemeinen Formel (3):

$$(17) \quad E = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 [\bar{m}_1 v_1 k_1 + (m_1 + m_2) v k]$$

schreiben und berücksichtigen, dass infolge des Ueberganges der Masse δm_1 von V nach V' die Concentration c und folglich auch die Dielectricitätsconstante k der in V' enthaltenen Mischung geändert werden. Wir erhalten:

$$(18) \quad \left\{ \frac{\partial E}{\partial m_1} \delta m_1 = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \left\{ -v_1 k_1 \delta m_1 + k \frac{\partial}{\partial m_1} [(m_1 + m_2) v] \delta m_1 \right. \right. \\ \left. \left. + (m_1 + m_2) v \frac{\partial k}{\partial m_1} \delta m_1 \right\} \right\};$$

da nun

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial m_1} [(m_1 + m_2) v] \delta m_1 &= v \delta m_1 + (m_1 + m_2) \frac{\partial v}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial m_1} \delta m_1 \\ &= \left[v - c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] \delta m_1 \end{aligned}$$

(vgl. Gleichung (14)) ist, so wird, wegen

$$\frac{\partial k}{\partial m_1} = \frac{\partial k}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial m_1}$$

und wegen (14), aus (18):

$$(19) \quad \left\{ \frac{\partial E}{\partial m_1} \delta m_1 = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \left\{ -v_1 k_1 + k \left[v - c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\partial k}{\partial c} c(1 + c) v \right\} \delta m_1 \right\}.$$

Wir wollen jetzt die Gleichgewichtsbedingung (5) aufschreiben; die linke Seite der Gleichung (5), d. h. $\delta \Phi$, ist die Summe der Ausdrücke (10), (16), (19); setzt man dieselbe gleich Null und dividirt die so entstehende Gleichung durch δm_1 , so erhält man:

$$(20) \quad 0 = \left\{ (f_1 - \bar{f}_1) + \left\{ p' \left[v - c(1+c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] - p v_1 \right\} \right. \\ \left. + \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \left\{ k \left[v - c(1+c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] - \frac{\partial k}{\partial c} \cdot c(1+c)v - k_1 v_1 \right\} \right\}.$$

Genügen die Grössen p , p' , v , k dieser Gleichung, so befindet sich das der electrischen Wirkung der geladenen Flächen T , T' und BB unterworfenen System im Gleichgewichtszustande.

Wir betrachten jetzt dasselbe osmotische System, bei derselben Temperatur, nach wirklicher Entladung sämtlicher Flächen T , T' , BB . Die Gleichung (5) liefert uns auch in diesem Falle die Gleichgewichtsbedingung des Systems, welche natürlich von der eben abgeleiteten Gleichung (20) verschieden sein wird. Der Theil E des thermodynamischen Potentials wird gleich Null sein und wird auch durch den Uebergang der Masse δm_1 von V nach V' nicht geändert. Die Veränderungen der specifischen Volumina v_1 , v_2 , v , welche ohne Zweifel infolge der Entladung des Systems eintreten, wollen wir in unserer Rechnung *nicht* berücksichtigen, indem wir dieselben als secundäre Grössen betrachten. Ebenso lassen wir die infolge der Entladung des Systems eintretenden Veränderungen der Drucke p und p' in unserem Calcül unberücksichtigt; der daraus fließende Fehler ist ebenfalls von secundärer Bedeutung, da ja die wesentlichsten Theile der Druckänderungen in den Abtheilungen V , V' , die Theile nämlich, welche den Maxwell'schen Zugkräften $(1/8\pi)k_1\mathfrak{E}^2$ bez. $(1/8\pi)k\mathfrak{E}^2$ entsprechen, bereits in dem Ausdruck E zusammengefasst worden sind (vgl. p. 663). Ferner ist zu bemerken, dass damit das System nach der Entladung seine ursprüngliche Temperatur ϑ beibehält, man dem System eine gewisse (positive oder negative) Wärmemenge Q zuführen müsste; dadurch würden aber die Functionen $\bar{f}_1$, f_1 und f_2 durch den Process der Entladung andere Werthe erlangen. Die Grösse Q hängt nun offenbar wesentlich von den Differentialquotienten $\partial k_1 / \partial \vartheta$, $\partial k / \partial \vartheta$ ab;

in der ersten Annäherung können wir aber diese Differentialquotienten als sehr kleine Grössen vernachlässigen und also auch (weil Q von $\partial k_1 / \partial \vartheta$, $\partial k / \partial \vartheta$ linear abhängt) Q und *eo ipso* die Aenderungen von $\bar{f}_1$, f_1 und f infolge der Entladung des Systems unberücksichtigt lassen.

Offenbar kann uns nur die *Erfahrung* den Beweis liefern, dass und in welchen speciellen Fällen die in der obigen Besprechung vernachlässigten Grössen in der That im Vergleich mit den in der Rechnung beibehaltenen Grössen verschwindend klein sind. Wir machen den Leser darauf aufmerksam, dass auf die letztere Bemerkung von uns das Accent gelegt wird.

Nach diesen warnenden Vorbemerkungen kann die Gleichgewichtsbedingung des osmotischen Systems $V + V'$, nach der Entladung, geschrieben werden:

$$(21) \quad 0 = (f_1 - \bar{f}_1) + \left\{ p' \left[v - c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] - p v_1 \right\}.$$

Subtrahirt man die Gleichung (21) von (20) und dividirt man das Resultat durch $(1/8\pi)\mathfrak{E}^2$, so erhält man die Gleichung:

$$(22) \quad k \left[v - c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] - \frac{dk}{dc} \cdot c(1 + c)v = k_1 v_1.$$

Indem wir uns nur mit der Abhängigkeit der Dielectricitätsconstanten k von der Concentration c der Mischung beschäftigen, d. h. indem wir Druck und Temperatur als die in den „constanten“ Grössen, welche in der Function $k = \varphi(c)$ vorkommen, steckenden „Parameter“ auffassen, können wir anstatt (22)

$$(23) \quad k \cdot \left[v - c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] - \frac{dk}{dc} \cdot c(1 + c)v = v_1 k_1$$

schreiben. Ist v eine gegebene Function von c , so haben wir in (23) eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung für die Dielectricitätsconstante k der Mischung als Function der abhängigen Variablen c ; diese Differentialgleichung ist nicht homogen und die Coefficienten bei k und dk/dc sind veränderliche Grössen, nämlich Functionen von c . Sie enthält *implicite* die Lösung unseres Problems für gut isolirende homogene Mischungen von sonst beliebiger Natur; die „Natur“ der Mischung wird im besonderen durch die Gestalt der Function

$v = v(c)$ charakterisirt. — In dem vorliegenden (ersten) Theile meiner Untersuchungen betrachte ich speciell nur *einen* Fall, nämlich den, in welchem das *Gesamtvolumen einer Mischung* von m_1 g A_1 und m_2 g A_2 (genau oder mit hinreichender Annäherung) *der Summe der Volumina von A_1, A_2 im getrennten Zustande, gleich ist*:

$$(24) \quad (m_1 + m_2) v = m_1 v_1 + m_2 v_2.$$

In diesem Falle haben wir:

$$(25) \quad v = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2},$$

oder, indem wir $c = m_2 : m_1$ einführen:

$$(26) \quad v = \frac{v_1 + v_2 c}{1 + c}.$$

Diese Gleichung charakterisirt die „Natur“ der Mischung in dem in Frage stehenden Falle. Durch Differentiation erhält man:

$$(27) \quad \frac{\partial v}{\partial c} = \frac{(1 + c) v_2 - (v_1 + v_2 c)}{(1 + c)^2} = \frac{v_2 - v_1}{(1 + c)^2},$$

woraus

$$(28) \quad c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} = \frac{c(v_2 - v_1)}{1 + c}.$$

folgt. Substituirt man (26) und (28) in der allgemeinen Gleichung (23), so erhält man die specielle Differentialgleichung:

$$k \cdot \left\{ \frac{v_1 + v_2 c}{1 + c} - \frac{c(v_2 - v_1)}{1 + c} \right\} - \frac{dk}{dc} \cdot c(v_1 + v_2 c) = v_1 k_1,$$

oder

$$\frac{k}{1 + c} \{v_1(1 + c)\} - \frac{dk}{dc} \cdot c(v_1 + v_2 c) = v_1 k_1.$$

d. h.

$$(29) \quad k \cdot v_1 - \frac{dk}{dc} \cdot c(v_1 + v_2 c) = v_1 k_1.$$

Bezeichnet man das Verhältniss der specifischen Volumina der Bestandtheile A_2, A_1 mit

$$(30) \quad \sigma = \frac{v_2}{v_1},$$

so geht (29) über in

$$(31) \quad k - \frac{dk}{dc} \cdot c(1 + c\sigma) = k_1.$$

Um die nicht homogene Gleichung (31) zu integrieren, suchen wir zunächst (indem wir uns der Methode von Lagrange bedienen) die Lösung der reducirten, d. h. der homogenen Differentialgleichung

$$(32) \quad k - \frac{dk}{dc} c(1 + \sigma c) = 0,$$

wobei σ als Constante aufzufassen ist. Wir haben

$$\frac{dk}{k} = \frac{dc}{c(1 + \sigma c)} = \frac{dc}{c} - \frac{\sigma dc}{1 + \sigma c},$$

woraus folgt:

$$\log k = \log c - \int \frac{dc}{\frac{1}{\sigma} + c},$$

d. h.

$$\log k = \log c - \log \left(c + \frac{1}{\sigma} \right) + \log \alpha,$$

wobei α eine vorläufig willkürliche und constante Grösse bedeutet; das allgemeine Integral der reducirten Gleichung (32) ist also:

$$(33) \quad k = \alpha \frac{c}{c + \frac{1}{\sigma}} = \alpha \frac{c\sigma}{1 + \sigma c}.$$

Wir wollen nunmehr α als Function der unabhängigen Variablen c auffassen und versuchen, durch (33) der ursprünglichen, nicht homogenen Differentialgleichung (31) zu genügen; wir erhalten dann:

$$(34) \quad \begin{cases} \frac{dk}{dc} = \alpha \frac{(1 + \sigma c)\sigma - \sigma c \cdot \sigma}{(1 + \sigma c)^2} + \frac{d\alpha}{\alpha} \cdot \frac{\sigma c}{1 + \sigma c} \\ \quad = \alpha \frac{\sigma}{(1 + \sigma c)^2} + \frac{d\alpha}{dc} \frac{\sigma c}{1 + \sigma c}, \end{cases}$$

also durch Substitution von (34) und (33) in (31):

$$\alpha \frac{\sigma c}{1 + \sigma c} - c(1 + \sigma c) \left[\alpha \cdot \frac{\sigma}{(1 + \sigma c)^2} + \frac{d\alpha}{dc} \cdot \frac{\sigma c}{1 + \sigma c} \right] = k_1,$$

d. h.

$$(35) \quad - \frac{d\alpha}{dc} \cdot \sigma c^2 = k_1,$$

oder

$$d\alpha = - \frac{k_1}{\sigma} \frac{dc}{c^2},$$

woraus durch Integration

$$(36) \quad \alpha = \frac{k_1}{\sigma c} + \beta$$

folgt, wo β eine vorläufig unbekannte und willkürliche Constante ist, die aber im Folgenden aus den physikalischen Bedingungen des Problems herausgerechnet werden wird. Substituirt man (36) in (33), so erhält man das allgemeine Integral der ursprünglichen nicht homogenen Differentialgleichung (31):

$$(37) \quad k = \left(\frac{k_1}{\sigma c} + \beta \right) \frac{\sigma c}{1 + \sigma c}.$$

Diese Gleichung drückt die quantitative Abhängigkeit der Dielectricitätsconstanten k der Mischung von der Concentration c .

Für $c = 0$, d. h. für das *reine* Dielectricum A_1 , erhält man aus (37):

$$k = k_1,$$

wie es auch in der That sein muss.

Um nun den Werth von β zu finden, substituirt man in (37)

$$c = \infty;$$

dann wird

$$k_{c=\infty} = \left(\frac{k_1 + \beta \sigma c}{1 + \sigma c} \right)_{c=\infty} = \left(\frac{\frac{k_1}{\frac{1}{\sigma c}} + \beta \sigma}{\frac{1}{\frac{1}{\sigma c}} + \sigma} \right)_{\frac{1}{\sigma c} = 0} = \beta;$$

weil aber $c = \infty$ der *reinen* Substanz A_2 entspricht (da ja $c = m_2 : m_1$ ist), so hat man hiernach

$$(38) \quad \beta = k_2,$$

also nach (37):

$$(39) \quad k = \frac{k_1 + k_2 \cdot \sigma c}{1 + \sigma c},$$

d. h.

$$k = \frac{k_1 + k_2 \frac{v_2 m_2}{v_1 m_1}}{1 + \frac{v_2 m_2}{v_1 m_1}},$$

oder auch symmetrisch in Bezug auf A_1, A_2 :

$$(40) \quad k = \frac{v_1 m_1 k_1 + v_2 m_2 k_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2}.$$

Bezeichnet man die Gesamtvolumina $v_1 m_1$, $v_2 m_2$ der Bestandtheile der Mischung mit V_1 bez. V_2 , so kann (40) geschrieben werden:

$$(41) \quad k = \frac{V_1 k_1 + V_2 k_2}{V_1 + V_2}.$$

Fügt man zu einer homogenen Mischung der Dielectrica A_1 , A_2 ein Quantum einer dritten dielectrischen Substanz A_3 , welche sonst die gleichen Eigenschaften wie A_1 , A_2 und die Dielectricitätsconstante k_3 besitzt, und setzt diesen Process mit A_4 , A_5 etc. fort, so erhält man zur theoretischen Berechnung der Dielectricitätsconstanten einer Mischung aus den Dielectricitätsconstanten der Bestandtheile das folgende

Gesetz: Die Dielectricitätsconstante k einer homogenen Mischung, welche aus $V_1, V_2, \dots V_n$ cm³ vollkommen (oder sehr gut) isolirender dielectrischer Substanzen A_1 bez. $A_2, \dots A_n$ besteht, ist gleich

$$(I) \quad k = \frac{\sum_1^n k_i V_i}{\sum_1^n V_i}$$

(wo $k_1, k_2, \dots k_n$ die Dielectricitätsconstanten von $A_1, A_2, \dots A_n$ bei ein und derselben Temperatur und ein und demselben Drucke sind), vorausgesetzt, dass das Volumen der Mischung gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, d. h.

$$(a) \quad V = \sum_1^n V_i$$

ist. —

Bezeichnet man die Gesamtmassen der Mischung bez. ihrer Bestandtheile bez. mit m bez. $m_1, m_2, \dots m_n$ und die entsprechenden Dichtigkeiten mit d , $d_1, d_2, \dots d_n$, so kann man dem Gesetz (I) die Form

$$(I') \quad k \frac{m}{d} = \sum_1^n k_i \frac{m_i}{d_i}$$

verleihen.

Experimenteller Theil.

Bei den Messungen der Dielectricitätsconstanten tropfbarflüssiger Körper bediente ich mich der neuen, sehr bequemen Methode von Nernst. Da diese Methode in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ (l. c.) sehr ausführlich und ganz unzweideutig beschrieben worden, halte ich es für überflüssig, die theoretischen Principien, worauf dieselbe basirt,

Fig. 2.

und die Einrichtung der diesbezüglichen Experimente hier wiederzugeben. Einige kritische Bemerkungen über die Messung der Dielectricitätsconstanten von besser leitenden Flüssigkeiten werde ich in den folgenden Theilen der Berichte über die von mir unternommene Arbeit veröffentlichen. Hier aber sei mir gestattet, zur Erläuterung der weiter unten vorkommenden Tabelle, eine schematische Zeichnung des ganzen Apparates, dessen ich mich bediente, anzugeben (Fig. 2). Das Telephon T , die beiden Messcondensatoren c_1 , c_2 , das dielectrische Gefäß α , die Compensationswiderstände w_3 , w_4 , die Verzweigungswiderstände w_1 , w_2 und der Quecksilbercommutator K befanden

sich sämmtlich in ein und demselben Zimmer, in kleinen Entfernungen voneinander. Die genannten Theile waren gut isolirt und mit Sorgfalt symmetrisch aufgestellt, was bekanntlich für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse der in Frage stehenden Methode nicht ohne Belang ist. In einer Entfernung von ca. 9 m von den genannten Instrumenten befand sich im benachbarten, vom ersteren abgeschlossenen Zimmer (um nämlich das Geräusch des Neef'schen Hammers am Inductorium zu eliminiren) eine Inductionsspirale I und die mit ihr verbundene galvanische Batterie. Ein sehr gut isolirter Doppeldraht vermittelte die Verbindung der Pole des Inductoriums mit den beiden Punkten P_1, P_2 . — Die Gleichheit der Widerstände w_1, w_2 wurde vor jeder einzelnen Beobachtung mittels des Commutators K sorgfältig geprüft bez. justirt. Durch das Eintauchen des mit der inneren Belegung des Condensators α verbundenen Kupfergewichtes R in den Metallnapf 1 oder 3 des Commutators K (die mit Quecksilber gefüllt waren) konnte man mit grosser Bequemlichkeit die Capacität α zur Capacität c_1 oder aber c_2 addiren. Mit Hülfe zweier Nonien wurden an den Scalen der Condensatoren c_1, c_2 Zehntel eines Millimeters abgelesen. Die Scala des Condensators c_1 , dessen ich mich bei den endgültigen Messungen bediente, habe ich auf folgende Weise calibriert: die Glasscheibe von c_2 wurde auf 0 mm eingestellt und dann α (mit Luft und natürlich immer bei ein und derselben Entfernung der kleinen Scheibe vom Gefässboden) einmal zu c_1 , dann aber zu c_2 addirt und jedesmal an c_1 die dem Minimum des Geräusches im Telephon entsprechende Zahl abgelesen¹⁾; ganz dasselbe wurde dann wiederholt, indem die Scheibe von c_2 auf 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 mm successive aufgestellt wurde. In dieser Weise erhielt ich (in Zehntel Millimeter) folgende Zahlen:

1) Bei diesen und den weiterfolgenden Beobachtungen waren die Minima (nach entsprechender Regulirung der Widerstände w_3, w_4) wenigstens subjectiv ganz deutliche Geräusch-Nullen; in den meisten Fällen war der Fehler bei Einstellung der Glasplatte des Condensators c_1 nicht grösser, als 0,1 mm; in seltenen Fällen aber, in welchen die einzelnen Beobachtungen bis um 0,3—0,4 mm voneinander differirten, hatte ich das Minimum vier- bis sechsmal beobachtet und dann den Mittelwerth genommen.

	c_2 :	0,	100,	200,	300,	400,	500,
(abgelesen auf	$\alpha + c_1$:	393,	474,	548,	628,	707,	781,
der Scala von c_1)	$\alpha + c_2$:	187,	261,	343,	412,	483,	569,
	c_1 :	600,	700,	800,	900,	1000,	1100,
(abgelesen auf	$\alpha + c_1$:	859,	942,	1021,	1115,	1189,	1276,
der Scala von c_1)	$\alpha + c_2$:	641,	724,	805,	884,	963,	1043.

Subtrahirt man die Zahlen der dritten Horizontalreihe von den entsprechenden Zahlen der zweiten Reihe, so erhält man das Maass ein und derselben Capacität 2α in verschiedenen Gebieten der Scala von c_1 (in 10^{-1} mm): 2α : 206, 213, 205; 216, 224, 212, 218, 218, 216, 231, 226, 233. Der daraus folgenden Correctionen der approximativen Gleichung:

$$\begin{aligned} &\text{Zu- oder Abnahme der Capacität des Condensators} \\ &c_1 = \text{const.} \times \text{Verschiebung der Glasplatte} \end{aligned}$$

bediene ich mich bei Berechnung der Dielectricitätsconstanten der in α befindlichen Flüssigkeit.

In dem vorliegenden Theil (I) meiner Arbeit sollen die Ergebnisse ausschliesslich nur derjenigen Messungen angegeben werden, welche zum Behuf der experimentellen Bestätigung des oben theoretisch vorausgesagten Specialgesetzes I (p. 672) durchgeführt wurden. Zur Bestätigung desselben musste ich zwei Flüssigkeiten wählen, die 1. möglichst gut isolirten, 2. beträchtlich voneinander verschiedene Dielectricitätsconstanten besässen, 3. in beliebigen Verhältnissen und 4. ohne merkliche Contraction sich miteinander mischen liessen. Unter ca. 20 flüssigen organischen Präparaten, die mir (Dank den Hrn. Prof. Br. Pawlewski und Br. Radziszewski in Lemberg) in hinreichend grossen Quantitäten und sehr reinem Zustande zur Verfügung standen, gelang es mir bis jetzt, nur zwei Substanzen zu finden, die sämtlichen eben genannten Bedingungen Genüge leisten, nämlich: Benzol und Phenyläthylacetat. Diese beiden Substanzen isoliren so gut, dass bei Uebertragung (Umschaltung) des mit der einen oder anderen Substanz gefüllten dielectricischen Gefässes α von c_1 nach c_2 die entsprechende Verschiebung des in dem Capillarrohr des Widerstandes w_4 befindlichen Platindrahtes (bei constantem w_3) nicht grösser als $\frac{1}{2}$ mm war. Die Contraction der Mischung beider Flüssigkeiten, falls solche überhaupt existirt, war in allen von mir bis jetzt untersuchten Fällen ganz unbeobachtbar klein.

Die erste Columne der folgenden Tabelle enthält die Marken (Zeichen) der Mischungen, die zweite die Werthe des Verhältnisses des Volumens V_2 des in der Mischung enthaltenen Phenyläthylacetats zum Volumen V_1 des Benzols, die dritte enthält die Temperatur in Celsiusgraden, die vierte, fünfte, sechste und siebente enthalten die in 10^{-1} mm abgelesenen Zahlen, indem 1. α mit Luft zu c_1 , 2. α mit Luft zu c_2 , 3. α mit der untersuchten Flüssigkeit zu c_1 , 4. dasselbe zu c_2 addirt war. Die achte Columne enthält die (Experimental-)Werthe der Dielectricitätsconstanten k , die durch Division der Differenz der entsprechenden Zahlen der sechsten und siebenten durch die der entsprechenden Zahlen der vierten und fünften Columne entstanden. Die neunte Columne enthält die „theoretischen“ Werthe von k , ausgerechnet aus den Dielectricitätsconstanten von Benzol und Phenyläthylacetat und den Werthen von $V_2 : V_1$ (Columne 2) nach dem theoretischen Gesetze I (p. 672); in der zehnten Columne schliesslich haben wir die in Procenten (in Bezug auf die ganzen experimental gefundenen Werthe von k) ausgedrückten Differenzen der theoretischen und experimentellen Werthe von k . (Das Benzolpräparat, welches aus der Kahlbaum'schen Fabrik stammte, habe ich durch Auskrystallisiren in der Kälte gereinigt, das Phenyläthylacetat aber habe ich zuerst in den Grenzen $241-245^\circ$ C. und dann noch in etwas engeren Grenzen destillirt. Es kommt jedoch gar nicht darauf an, ob ich es mit reinem Benzol oder reinem Phenyläthylacetat zu thun hatte; wichtig ist es nur, dass ich die Mischungen immer aus ein und denselben Präparaten herstelle und dieselben immer auf ihre isolirenden Eigenschaften prüfte.)

Aus den Zahlen der Tabelle ersieht man, dass die theoretischen Werthe der Dielectricitätsconstanten k mit den experimentellen hinreichend gut übereinstimmen. Die kleinen Differenzen sind vielmehr der Ungenauigkeit der Messung der Volumina der Mischungsbestandtheile, als der Ungenauigkeit des Gesetzes (I) zuzuschreiben. Uebrigens sind die Differenzen zwischen dem theoretischen und experimentellen Werthen von k nur kaum zweimal grösser, als die Differenzen zwischen mehreren, von verschiedenen Beobachtern gefundenen Experimentalwerthen von k , die sich sämmtlich auf ein und dieselbe dielectricische

Tabelle I.

Experimentalergebnisse der Messungen der Dielectricitätsconstanten von Mischungen von Benzol und Phenyläthylacetat, mit dem theoretischen Gesetz (I) verglichen.

Marke	das Verhältniss des Vol. des Phen. zum Vol. des Benzols	Temp. in °C.	α mit Luft + c_1 in 10-1 mm	α mit Luft + c_2 in 10-1 mm	α mit der Mischung + c_1 in 10-1 mm	α mit der Mischung + c_2 in 10-1 mm	k exper.	k aus (I) aus- gerechnet	Differenzen in %
„Reines Benzol“	0	14,2	529	379	611	300	2,07 ³	—	—
„ m_4 “	0,10	15,0	556	356	674	222	2,26 ⁰	2,27 ²	+ 0,4
„ m_8 “	0,25	17,0	689	494	843	345	2,55 ⁴	2,51 ⁴	- 1,6
„ m_6 “	0,40	15,0	543	361	696	206	2,69 ²	2,70 ³	+ 0,3 ⁷
„ m_9 “	0,50	17,0	702	478	895	291	2,69 ⁶	2,80 ⁸	+ 4,0
„ m_7 “	0,60	15,0	557	353	758	151	2,97 ⁵	2,90 ⁰	- 2,7
„ m_6 “	41,3 cm ³ : 53,7 cm ³ = 0,77	21,0	630	498	766	373	2,97 ⁷	3,03 ³	+ 2,2
„ m_8 “	1,00	15,0	556	356	732	143	3,19 ⁵	3,17 ⁶	- 0,7
„ m_1 “	11 cm ³ : 5 cm ³	21,0	619	483	788	311	3,50 ⁸	3,58 ⁹	+ 2,3
„ m_{10} “	= 2,20	21,0	619	483	799	304	3,63 ⁹	3,68 ³	+ 1,2
„ m_{11} “	7,3 cm ³ : 2,7 cm ³ = 2,70 ⁴	21,0	619	483	799	304	3,63 ⁹	3,68 ³	+ 1,2
„Reines Phenyl- äthylacetat“	∞	15,0	479	257	848	$\left. \begin{array}{l} c_1 \text{ selbst}^1) \\ \text{und } c_2 \text{ do.}! \end{array} \right\} 373$	4,27 ⁹	—	—

1) Da die Grenzen der Scala des Condensators c , für den Fall: $c_2 + \alpha$ mit reinem Phenyläthylacetat zu eng waren, nahm ich c_1 selbst (d. h. ohne α) und c_2 selbst, sodass man zur Berechnung von k in diesem Falle die doppelte Differenz der Zahlen 848 und 373 durch die (einfache) der Zahlen 479 und 257 zu dividieren hat.

Flüssigkeit beziehen. Einen gewissen, wie ich glaube, ziemlich unbedeutenden Theil der Differenzen in unserer Tabelle hat man der Ungleichheit der Temperatur zuzuschreiben, die, wie es aus der dritten Columne ersichtlich, in den Grenzen 14,2—21° C. veränderlich war. — Auf jeden Fall aber scheint mir nebenstehende Tabelle zu beweisen, *dass das Gesetz (I) für gut isolirende, keine Contraction aufweisende Mischungen den wesentlichen, vorwiegenden Theil der entsprechenden Phänomene wiedergiebt.*

Nachträgliche Bemerkungen.

Verbindet man die Gleichung (I') mit (a), so kann man das Gesetz (I) schreiben:

$$(I'') \quad \frac{k-1}{d} m = \sum_1^n \frac{k_i-1}{d_i} m_i.$$

Würden wir nach der Maxwell'schen electromagnetischen Theorie des Lichtes

$$(42) \quad \sqrt{k} = n, \quad \sqrt{k_i} = n_i$$

setzen und also unter n , n_i die aus optischen Experimenten mittels der Cauchy'schen Formel ausgerechneten Brechungsexponenten (in Bezug auf Luft) des „Lichtes“ von unendlicher grosser Wellenlänge für die Mischung A bez. für deren Bestandtheile A_i verstehen, so würde aus (II') folgen:

$$(43) \quad \frac{n^2-1}{d} m = \sum_1^n \frac{n_i^2-1}{d_i} m_i,$$

eine Gleichung, die im allgemeinen nicht einmal in einer groben Annäherung mit den Thatsachen übereinstimmt. Dieser letztere Umstand spricht aber keineswegs gegen das Gesetz (I'') oder (I). Im Gegentheil: da die Relationen (42) bekanntlich sogar für gut isolirende Dielectrica nur in seltenen Fällen bestehen, wird es uns leicht verständlich sein, dass, sobald (I) mit der Erfahrung harmonirt, die optische Formel (43) zu der Erfahrung im allgemeinen in schroffem Gegensatz stehen muss. Nehmen wir als concretes Beispiel eine Mischung von Benzol und Phenyläthylacetat: — Für Benzol erhielten wir auf experimentellem Wege die Dielectricitätsconstante

$$k_1 = 2,07;$$

dieser Werth stimmt gut überein mit dem Quadrat des Brechungs-exponenten für Benzol:

$$n_1^2 = 2,16,$$

welche Zahl n_1 aus den experimentell gefundenen Brechungs-exponenten für die Fraunhofer'schen Linien *A* und *H* mittels der Cauchy'schen Formel erhalten worden. Hingegen aber differirt die Dielectricitätsconstante von Phenyläthylacetat, nämlich:

$$k_2 = 4,28$$

ganz mächtig von der entsprechenden Zahl n_2^2 . Sobald also das Gesetz (I) für Mischungen von Benzol und Phenyläthylacetat mit ziemlich grosser Genauigkeit verificirt worden, kann natürlich die optische Formel (48) in diesem Falle mit der Erfahrung keineswegs übereinstimmen.

In den folgenden Theilen (II, III) der Berichte über die von mir unternommenen Untersuchungen werde ich noch einige theoretische und experimentelle Resultate in Bezug auf isolirende, ferner auch merklich leitende Mischungen mittheilen, deren Natur durch von (a) verschiedene Gleichungen definiert wird.

Ich erlaube mir, an dieser Stelle dem Laboranten, Hrn. Michael Halka, welcher mir bei meinen Experimentaluntersuchungen mit grossem Eifer behülflich war, meinen innigsten Dank auszudrücken.

Physik. Inst. der Univ. Krakau und Phys. Inst. der Polytechnik Lemberg, Februar—April 1895.